

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**Microanálise elementar de sulfuretos, sulfossais e carbonatos
constituintes das associações polifásicas que preenchem os
sistemas filonianos de W(-Sn) suporte da mina da Panasqueira
(Portugal); reconhecimento de marcadores metalogenéticos**

Ivo José Dias Martins

Mestrado em Geologia Económica
Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:
António Manuel Nunes Mateus
Romeu André Carvalho Vieira

2017

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**Microanálise elementar de sulfuretos, sulfossais e carbonatos
constituíntes das associações polifásicas que preenchem os
sistemas filonianos de W(-Sn) suporte da mina da Panasqueira
(Portugal); reconhecimento de marcadores metalogenéticos**

Ivo José Dias Martins

Mestrado em Geologia Económica
Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:
António Manuel Nunes Mateus
Romeu André Carvalho Vieira

2017

Em memória de Adelaide de Jesus

Agradecimentos

O presente trabalho realizou-se no âmbito do projecto NewOreS (ERA-MIN/0001/2014), financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia. Neste sentido, agradeço à FCT pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste relatório de estágio.

Quero agradecer também à administração da Beralit Tin & Wolfram, Portugal, S.A., por todas as condições concedidas, especialmente por ter sido possível participar na fase final da campanha de amostragem subterrânea, e possibilitar a publicação dos dados obtidos.

No decurso destes dois (LONGOS) anos de mestrado, foram várias as pessoas que tornaram possível a sua conclusão, às quais deixo os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, um agradecimento especial ao meu orientador, Professor António Manuel Nunes Mateus, pela disponibilidade constante, (ENORME) paciência, por todo o apoio prestado, pelas inúmeras discussões, teimosias (das duas partes, com momentos em que estávamos os dois errados ou então só eu...), encorajamento e por fazer-me pensar como um geólogo.

Ao meu co-orientador, Romeu Vieira, pela disponibilidade e apoio demonstrados, pela cedência de bibliografia, pela leitura atenta da dissertação e pela contribuição na campanha de amostragem subterrânea.

Ao Professor Jorge Figueiras, o meu co-orientador “ilegal”, pelo interesse, paciência e preocupação demonstrados, pela companhia em algumas sessões de microsonda e por todas as conversas construtivas e troca de ideias.

Aos professores Miguel Gaspar, Mário Abel e Isabel Costa, pela constante disponibilidade para tirar qualquer dúvida, pela preocupação e motivação para terminar o trabalho.

Ao Doutor Pedro Rodrigues, por toda a ajuda na obtenção, análise e processamento dos dados de química mineral.

À Doutora Cynthia Mourão pela disponibilidade e produção das lâminas delgadas polidas (e não foram poucas).

Ao Filipe Pinto, pela constante disponibilidade e realização da amostragem extensa necessária para a realização do presente estudo, e por toda a tutoria prestada durante a minha estadia na mina. Quero agradecer também ao Doutor Paulo Ferraz pelo acompanhamento na mina e pela partilha de experiência profissional.

Um agradecimento muito especial à Filipa Luz, a chefe! Obrigado por todas as rotinas matinais na recta final da escrita, aquele cafezinho às 9:30h dava muita força para depois ir (quando ia...) escrever o que faltava da tese. Obrigado por todo o apoio, amizade, parvoíce, puxões de orelhas, preocupação e ajuda em diversas questões. Às mulheres do Norte! As portuenses Lady (Joana Carvalho) e Beans (Joana Ferreira), por todo o carinho, preocupação, amizade e por todos os puxões de orelhas (merecidos!) para meterem aqui o Mouro a trabalhar. Muito obrigado às 3 por todas as cafezadas e pausas para ir beber uma cervejinha à tarde.

Por falar em cerveja... Um agradecimento especial para o José Roseiro, pelos momentos (quase constantes) de boa disposição, pelos jogos de *fute-pásket* (devíamos mesmo patentear isto...), pela amizade, motivação e disponibilidade, e pelas raras (bastante frequentes até) pausas para ir beber uma cervejinha durante a tarde.

Ao André Santos, pela longa amizade, pelas discussões geológicas e troca de opiniões, por toda a ajuda na realização do presente trabalho e pela sua disponibilidade constante, motivação, apoio e paciência.

Ao Filipe Ribeiro, o meu camarada de fim de mestrado. Obrigado pela longa amizade, paciência, motivação, apoio, pelas discussões geológicas e trocas de opiniões, e por ser uma referência pessoal.

À dupla Frederico Martins e Miguel Santos, muito obrigado pela boa disposição, amizade e preocupação.

À Rita Ferraz e ao Marcelo Silva, pela boa disposição, amizade, preocupação e suporte informático (aquelas formatações chatas do Word...).

Muito obrigado à Mariana Andrade, pelo apoio e carinho constante, pelo interesse, preocupação e paciência para ouvir as inúmeras explicações do meu trabalho.

Gostaria de agradecer às pessoas que directa ou indirectamente contribuíram para a conclusão desta importante etapa da minha vida: Rita Pereira (ainda te vou escrever a fita!), Eduardo Soares (“o gordo”), Bruno Barros, Sofia Pereira, Cristiana Esteves, Linda Inês, José Velez e Hugo Esteves, Paulo Almeida, João Reis, Vanessa Pais, Maja Vučković, Joana Duarte e João Pambu.

Vocês todos são os maiores!

Por fim, quero deixar um agradecimento especial à minha família. Ao meu primo João Santos, pelo interesse, amizade e por todas as jogatanas de FIFA que me desviavam, de forma saudável, do trabalho. Muito obrigado mãe, pai, irmã, cunhado e sobrinha por toda a amizade, carinho, boa disposição, preocupação, interesse, compreensão e por me ajudarem em tudo o que preciso. Devo-lhes um pedido de desculpas pela minha ausência. Quero também agradecer aos meus avós, pela preocupação constante, pela motivação, carinho e apoio, em especial à pessoa a quem dedico esta dissertação, a minha avó Adelaide.

Resumo

O Couto Mineiro da Panasqueira corresponde a um depósito filoniano magmático-hidrotermal de W-Sn(-Cu) de classe mundial, enquadrado na “Província metalogenética estano-tungstífera Ibérica” que, na sua essência, se estende pela Zona Centro-Ibérica. A singularidade deste sistema mineralizado despertou, desde sempre, o interesse para a compreensão dos processos geológicos que condicionaram a sua génese e evolução.

O presente trabalho tem como objectivo entender de que forma as variações composicionais de sulfuretos, sulfossais e carbonatos constituintes do sistema filoniano da Panasqueira, têm utilidade como indicadores de: (i) fontes metalíferas distintas; (ii) contribuição de diferentes tipos de fluidos ao longo da evolução do sistema; e/ou (iii) intervenção de processos responsáveis por modificações tardias, promovendo a redistribuição e/ou enriquecimentos locais em alguns elementos químicos.

Realizou-se, no âmbito do projecto NewOreS (ERA-MIN/0001/2014), uma campanha de amostragem extensa e representativa dos vários modos de ocorrência de fases minerais críticas, à escala da mina, recolhendo-se um total de 203 amostras. Posteriormente, efectuou-se a descrição macroscópica da totalidade das amostras e microscópica das amostras referentes a sulfuretos e carbonatos (87), e o estudo de química mineral de 28 lâminas representativas dos estádios de deposição identificados.

As observações macro- e microscópicas realizadas, juntamente com o estudo de química mineral, permitiram a revisitação do quadro paragenético geral do depósito da Panasqueira, e o refinamento do modelo metalogenético. Definiram-se 5 estádios de deposição (E.D.A., E.D.B., E.D.C., E.D.D. e Z.F.) na sequência evolutiva do sistema mineralizante, sendo possível distinguir duas zonas principais da mina (zona W e zona E) em função das características texturais e mineralógicas enquadradas no E.D.A. (Estádio de deposição principal de óxidos e silicatos) e abundância de pirrotite no E.D.B. (Estádio de deposição principal de sulfuretos). A predominância de salbandas de topázio, maior intensidade da turmalinização dos bordos dos filões e maior abundância de cassiterite na zona W da mina sugerem uma fonte magmático-hidrotermal enriquecida em $\mathbf{B+F+Sn+P}$. A ausência de salbandas de topázio na zona E, turmalinização de menor intensidade e ausência de cassiterite nas salbandas micáceas, revelam uma fonte magmático-hidrotermal com assinatura geoquímica dominada por $\mathbf{F+P+B}$. Por sua vez, a maior abundância de pirrotite na zona W sugere condições de deposição sob menores pressões parciais de O_2 no decorrer do E.D.B. nesta zona, em comparação com o que acontece na zona E onde a pirrotite ocorre apenas sob a forma de exsoluções microscópicas.

A deposição polifásica e homogeneidade composicional dos sulfuretos e sulfossais dos estádios E.D.B. e E.D.C., evidenciam uma evolução geoquímica recorrente do sistema. Por sua vez, a ordem cronológica de deposição e a composição química das fases carbonatadas, assinalam um aumento gradual da pressão parcial do CO_2 e diminuição da acidez do fluido, desde o início da deposição de siderite II até ao final do E.D.D. (Estádio de deposição principal de carbonatos). Uma vez que, as espécies sulfuretadas de Bi e Ag identificadas contêm teores pouco significativos em As e Sb, é possível sugerir duas fontes magmático-derivadas distintas para o sector Panasqueira-Barroca Grande e o sector de Vale de Ermida.

Os dados de isótopos estáveis e de inclusões fluidas publicados, corroboram e complementam os dados obtidos no presente trabalho, evidenciando a contribuição de misturas em proporções variáveis de fluidos magmático-derivados e fluidos externos ao sistema (metamórfico-derivados e/ou meteórico-derivados) ao longo da sequência evolutiva do sistema mineralizado. No decorrer do E.D.A., a mistura é inicialmente dominada pela contribuição de fluidos magmático-derivados até ao essencial da deposição da cassiterite I. A deposição de wolframite I deverá assinalar o momento em que a contribuição de fluidos metamórfico-derivados preponderará relativamente a fontes magmático-

derivadas, aumentando gradualmente a sua importância até ao final do E.D.A.. No E.D.B., a mistura é dominada pela contribuição de fluidos metamórfico-derivados distais e/ou fluidos meteórico-derivados. O evento de rejuvenescimento magmático-hidrotermal identificado no início do E.D.C. é corroborado pela homogeneidade isotópica em ^{11}B entre a turmalina Ia (depositada no E.D.A.) e a turmalina II (depositada no E.D.C.), e pelo decréscimo menos acentuado das temperaturas de deposição. Neste estágio de deposição (E.D.C.), é registada nova contribuição significativa de fluidos magmático-derivados e/ou metamórfico-derivados, conforme documentado pelas assinaturas δD_f e $\delta^{18}\text{O}_f$. No decorrer do E.D.D., a componente meteórica prepondera e ocorre um decréscimo brusco das temperaturas de deposição.

Palavras-chave: Metalogenia Varisca; Depósito filoniano magmático-hidrotermal; Mina da Panasqueira; Sequência paragenética; Química mineral.

Abstract

The Panasqueira Minera is a world-class W-Sn(-Cu) lode-type deposit of magmatic-hydrothermal origin located in the “Sn-W Iberian Metallogenic Province” mostly running all over the Central-Iberian Zone. The uniqueness of this ore-forming system has long been recognised, reason why it was selected as the target of numerous detailed studies, aiming the understanding and constraints of the geological processes involved in its genesis and evolution.

The main goal of this work is to determine if the compositional variation of sulphides, sulphosalts and carbonates forming the Panasqueira quartz lodes, is useful for identifying: (i) distinct metal sources; (ii) the contribution of different fluid sources during the system evolution; and/or (iii) late-developed modifications, induced by geological processes responsible for the redistribution and/or local enrichments of specific elements.

A total of 203 samples were collected, for the NewOreS project (ERA-MIN/0001/201), representing different modes of occurrence, regarding the most critical mineral phases, at the mine-scale. The samples of sulphides and carbonates were thoroughly described and characterized, macroscopic and microscopically (87 samples); 28 polished thin-sections, representing all the identified depositional stages were subsequently used to obtain mineral chemistry data.

The macro and microscopic observations, together with results from comprehensive mineral chemistry studies, allowed the reappraisal of the paragenetic sequence proposed by Kelly & Rye (1979) for the Panasqueira deposit, as well as the metallogenic model. Five main depositional stages were defined (E.D.A., E.D.B., E.D.C., E.D.D. and Z.F.), distinguishing two main sectors, within the mine (zones towards W and E). This distinction was based on the mineralogical and textural evidences of the first depositional stage (E.D.A., the oxides and silicates main depositional stage) and in the pyrrhotite abundance in the second stage (E.D.B., the main sulphide precipitation stage). The predominance of topaz selvages, more intense tourmalinization at the lode borders, and also the relative abundance of cassiterite in the W zone suggests the involvement of a magmatic-hydrothermal source enriched in **B+F+Sn±P**. The E zone of the mine is characterized by the absence of topaz-bearing selvages and of cassiterite in the micaceous selvages, and by lower intensity of tourmalinization processes, which implies the participation of a different magmatic-hydrothermal fluid source, mostly enriched in **F±P±B**. Furthermore, the higher abundance of pyrrhotite in the W zone reveals lower fO_2 conditions during the second evolving stage (E.D.B), when compared to the E zone where pyrrhotite occurs only as microscopic exsolutions.

The polyphasic deposition of sulphides and sulphosalts, as well as their compositional homogeneity, in the E.D.B. and E.D.C. stages, documents a recurrent similar compositional evolution for the mineralizing fluids. The carbonates chemical composition, and their relative positioning within the paragenetic sequence, traces a progressive increase in the partial pressure of CO_2 and of the alkalinity of the fluid, from the beginning of siderite II precipitation until the end of E.D.D stage (main carbonate depositional stage). Since the identified Bi and Ag-bearing sulphide phases are characterized by insignificant As and Sb contents, it is also suggested that two separate magmatic-derived sources for the Panasqueira-Barroca Grande and Vale da Ermida sectors must be considered.

Published stable isotopic and fluid inclusion data confirm and complement the results obtained in this work, revealing the contribution of three distinct fluid sources, mixed in different proportions, throughout the evolution of the ore-forming system: magmatic-derived, metamorphic-derived and/or meteoric-derived. During the first stage (E.D.A.), the mixture is dominated by the magmatic-derived fluids; this extends until the precipitation of most of the cassiterite I. The beginning of wolframite I

deposition marks the onset of the time-period where the proportion of metamorphic-derived fluids increases, becoming higher than the remaining sources; this higher proportion expands gradually until the end of the first depositional stage (E.D.A.). In the second stage (E.D.B.), the fluid-mixture is dominated by metamorphic-derived fluids, distal and/or meteoric-derived ones. The identified magmatic-hydrothermal renewal event is confirmed by the homogeneous ^{11}B isotopic signatures for the tourmaline Ia (precipitated in the E.D.A. stage) and tourmaline II (E.D.C. stage), and also by the decrease of the depositional temperatures. In this depositional stage (E.D.C.) a new magmatic and/or metamorphic-derived input is recorded by the δD_f e $\delta^{18}\text{O}_f$ isotopic data, also tracing a magmatic-hydrothermal rejuvenation event. Finally, during the E.D.D. stage, the meteoric-derived component dominates, accompanied by a steep decrease in the depositional temperatures.

Key-words: Variscan Metallogeny; Magmatic-hydrothermal lode deposit; Panasqueira Mine; Paragenetic Sequence; Mineral Chemistry.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	V
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XIII
Lista de Abreviaturas.....	XVII
I. Introdução.....	1
II. Enquadramento Geológico	2
II.1. Geologia Regional	2
II.2. Geologia Local.....	5
II.2.1. Granito da Panasqueira	7
II.2.2. Sistema Filoniano	8
II.2.2.2. Origem das fracturas sub-horizontais	9
II.2.2.2. Morfologia e modo de ocorrência dos filões	10
II.2.2.3. Paragénese Mineral.....	10
II.2.3. Falhas Principais	12
II.2.4. Alteração Hidrotermal	13
III. Metodologias	14
III.1. Amostragem	14
III.2. Processamento Laboratorial	15
III.3. Caracterização Mineralógica.....	16
III.4. Estudo de Química Mineral.....	16
IV. Caracterização Petrográfica.....	17
IV.1. Síntese das observações macroscópicas	17
Sector 1	17
Sector 2.....	18
Sector 3.....	19
Sector 4.....	20
IV.2. Síntese das observações microscópicas.....	22
V. Química Mineral.....	30
V.1. Arsenetos	30
V.1.1. Loellingite.....	30
V.2. Sulfuretos.....	32
V.2.1. Arsenopirite	32
V.2.2. Sulfuretos de Fe	34
Pirite	34

Pirrotite.....	37
Marcassite.....	39
V.2.3. Calcopirite	40
V.2.4. Esfalerite.....	44
V.2.5. Galena.....	47
V.2.6. Sulfuretos de Bi	49
Bismutinite	49
Ikunolite	51
V.2.7. Sulfureto de prata (Ag_4S_3)	51
V.2.8. Gersdorffite.....	52
V.2.9. Molibdenite.....	52
V.3. Sulfossais.....	53
V.3.1. Estanite	53
V.3.2. Espécies de Bi e/ou Ag	56
Benjaminite	56
Canfieldite	57
Matildite	57
Pavonite.....	61
Gustavite.....	61
V.4. Ligas Metálicas.....	62
V.4.1. Bismuto Nativo.....	62
V.5. Carbonatos.....	64
V.5.1. Siderite.....	65
V.5.2. Dolomite.....	67
V.5.3. Calcite.....	68
VI. Discussão	70
VII. Conclusão	79
VIII. Referências Bibliográficas	81
IX. Anexos	85
Anexo 1 – Padrões analíticos utilizados nas análises pontuais de sulfuretos, sulfossais e carbonatos.....	85
Anexo 2 – Limites de detecção elementares dos padrões analíticos utilizados para carbonatos, clorites, arsenetos, sulfuretos e sulfossais	86
Anexo 3 – Análises pontuais representativas das gerações de deposição das fases minerais abordadas no capítulo V	88
Anexo 4 – Constituintes menores e traço das gerações de deposição analisadas.....	116

Lista de Figuras

Figura II.1 – Mapa das zonas geotectónicas da Península Ibérica (Adaptado de Ribeiro, A. 1979; Vera, J. A. 2004 e Pinto, F. 2014). ZC- Zona Cantábrica; ZAL- Zona Astúrica-Leonesa; ZGTM- Zona Galaico-Transmontana; ZCI- Zona Centro-Ibérica; ZOM- Zona Ossa Morena; ZSP- Zona Sul-Portuguesa.	2
Figura II.2 – Mapa da distribuição dos diferentes granitóides do Maciço Hespérico e as mineralizações associadas (Retirado de Mateus e Noronha, 2010).	4
Figura II.3 – Excerto da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000 dos Serviços Geológicos de Portugal – Lisboa, 5ª edição, 1992.	6
Figura II.4 – Mapa Geológico da região do Couto Mineiro da Panasqueira (adaptado de Lourenço, 2002; baseado em Thadeu, 1951 e Orey, 1967).	7
Figura II.5 – Corte geológico esquemático da Barroca Grande (adaptado de Thadeu, 1973; Bussink, 1984).	8
Figura II.6 – Esquema ilustrativo da evolução do campo de tensões ligado à instalação pós-tectónica da cúpula da Panasqueira (retirado de Ribeiro & Pereira, 1982). σ_3 – Tensão compressiva máxima (negativa); σ_2 – Tensão compressiva intermédia; σ_1 – Tensão mínima (positiva); σ_z – Tensão vertical; σ_r – Tensão radial; σ_t – Tensão tangencial.	9
Figura II.7 – Quadro paragenético estabelecido por Kelly & Rye (1979) para o depósito da Panasqueira. Os números romanos atribuídos a cada uma das fases minerais correspondem às diferentes gerações das mesmas.	12
Tabela III.1 – Total de amostras colhidas de cada tipologia principal	14
Figura III.1 – Mapa da campanha de amostragem subterrânea (cedido por Beralt Tin & Wolfram (Portugal) S.A.)	15
Figura IV.1 – Mapa da amostragem realizada na mina da Panasqueira, com os 4 sectores amostrais definidos (adaptado de mapa cedido por Beralt Tin & Wolfram Portugal).	17
Figura IV.2 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 1.	18
Figura IV.3 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 2.	19
Figura IV.4 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 3.	20
Figura IV.5 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 4.	21
Figura IV.6 – Quadro paragenético geral da zona este da mina da Panasqueira.	22
Figura IV.7 – Quadro paragenético geral da zona oeste da mina da Panasqueira.	22
Figura IV.8 – Fotografias e fotomicrografias dos aspectos mineralógicos e texturais representativos do E.D.A., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 1 cm para as imagens A, B, C, D, E, I e J; 400 μ m para as imagens G e H; e 200 μ m para a imagem F. As imagens F e H correspondem a fotomicrográficas em luz transmitida com polaroides cruzados.	25
Figura IV.9 – Fotomicrografias e imagens composicionais dos aspectos mineralógicos e texturais representativos do E.D.B., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 1mm para a imagem A; 500 μ m para a imagem B; 400 μ m para as imagens C, D, I, J, K e L; 200 μ m para as imagens F, G e H; e 100 μ m para a imagem E.	26
Figura IV.10 – Fotomicrografias e imagens composicionais dos aspectos mineralógicos e texturais representativos do E.D.C., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 400 μ m para as imagens A, B, C, K, M, R e S; 200 μ m para as imagens D, E, G, H, L e N; e	

100 µm para a imagem F, O, Q e P. As imagens B, C, E e H correspondem a fotomicrografias em luz transmitida com os polaroides cruzados.....	27
Figura IV.11 – Fotografias, fotomicrografias e imagens composicionais dos aspectos mineralógicos e texturais representativos dos E.D.D. e do estádio Z.F., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 1cm para as imagens A, D e E; 400 µm para as imagens B, F, G, H, I e J; 250 µm para a imagem C. As imagens B, H e J correspondem a fotomicrografias em luz transmitida com polaroides cruzados.	28
Figura IV.12 – Quadro Paragenético Geral da sequência de deposição do depósito da Panasqueira..	29
Figura V.1 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de loellengite I (n=41).....	31
Figura V.2 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de arsenopirite II (n=324).....	33
Figura V.3 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de arsenopirite III (n=48).....	34
Figura V.4 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirite II (n=80).....	35
Figura V.5 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirite III (n=170).....	36
Figura V.6 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirrotite I (n=182).....	38
Figura V.7 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirrotite II (n=23).....	39
Figura V.8 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de marcassite I (n=116).....	40
Figura V.9 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de calcopirite II (n=301).....	41
Figura V.10 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de calcopirite III (n=43).....	42
Figura V.11 – Concentração de Fe vs. somatório de Zn, Ag e Pb em ambas gerações de calcopirite, em a.p.f.u.....	43
Figura V.12 – Concentração de Sn vs. somatório de Zn, Ag e Pb em ambas as gerações de calcopirite, em a.p.f.u.....	43
Figura V.13 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de esfalerite II (n=222).....	45
Figura V.14 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de esfalerite III (n=115).....	46
Figura V.15 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de esfalerite IV (n=27).....	47
Figura V.16 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de galena II (n=15).....	48
Figura V.17 – Concentração de Pb vs. somatório de Fe, Cu e Ag nas 3 gerações de galena, em a.p.f.u.....	49
Figura V.18 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de bismutinite II (n=34).....	51

Figura V.19 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de estanita I (n=80).....	54
Figura V.20 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de estanita II (n=74).....	55
Figura V.21 – Somatório de concentrações de Cu, Fe e Sn vs. Zn em ambas gerações de estanita, em a.p.f.u.....	56
Figura V.22 – Concentração de Zn vs. Ag em ambas gerações de estanita, em a.p.f.u.....	56
Figura V.23 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de matildite I, com o eixo horizontal logarítmico (n=18).....	58
Figura V.24 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de matildite II, com o eixo horizontal logarítmico (n=18).....	59
Figura V.25 – Concentração de Ag vs. Bi em ambas gerações de matildite, em a.p.f.u.....	60
Figura V.26 – Projecção dos principais vectores de incorporação catiónica nas duas gerações de matildite, em a.p.f.u.....	61
Figura V.27 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de bismuto nativo Ic (n=33).....	63
Figura V.28 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de bismuto nativo II (n=18).....	64
Figura V.29 – Projecção da totalidade de análises efectuadas em carbonatos no sistema ternário MgCO ₃ -CaCO ₃ -FeCO ₃	65
Figura V.30 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de siderite II (n=261).....	66
Figura V.31 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de siderite III (n=40).....	67
Figura V.32 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de dolomite Ia (n=96).....	68
Figura VI.1 – Projecção do total de catiões divalentes na posição octaédrica (R ²⁺) vs. (Si) ^{vi} para a totalidade das análises de clorite II (n=83).....	72
Figura VI.2 – Projecção da totalidade das análises pontuais efectuadas em sulfuretos, sulfossais e carbonatos, em gráficos ternários simples e duplos. A e B – projecção das espécies minerais do início dos E.D.B. e E.D.C. (respectivamente) nos gráficos ternários simples Fe-As-S; C e D – projecção das espécies minerais do final dos E.D.B. e E.D.C. (respectivamente) nos gráficos ternários duplos Cu-Zn-Fe-Sn; E – representação esquemática da sequência evolutiva do E.D.D. através projecção da totalidade das análises pontuais das fases carbonatadas no gráfico ternário simples MgCO ₃ -CaCO ₃ -FeCO ₃ . i e prolongamento a tracejado – Siderite II, ii – Siderite III, iii – Dolomite Ia, iv – Dolomite Ib e elipse do vértice superior - calcite I; F – projecção das espécies minerais sulfuretadas dos E.D.D. e Z.F. no gráfico ternário duplo Zn-Fe+As-S-Pb+Ni.....	75
Figura VI.3 – Projecção da totalidade das análises pontuais obtidas para as espécies de Bi, Fe, Ag, Cu, Sn, Pb, S e Se dos E.D.B e E.D.C, em gráficos ternários simples Bi+Fe-Ag+Cu-Sn+Pb (lado esquerdo) e Bi+Pb+Sn-Ag+Cu-S+Se (lado direito).....	76
Figura VI.4 – Projecção das variações isotópicas e de temperaturas de deposição ($\delta^{18}\text{O}_f$ vs. δD_f ; $\delta^{18}\text{O}_f$ vs. $\delta^{13}\text{C}_f$; $\delta^{18}\text{O}_f$ vs. T, em °C), obtidas para os fluidos em equilíbrio com minerais característicos dos diferentes estádios de deposição da sequência paragenética da Panasqueira. As setas a branco incluem os pontos médios da amplitude de variação que caracteriza cada estágio de deposição, e procuram	

representar esquematicamente o percurso evolutivo do sistema mineralizante. Os valores isotópicos para os campos metamórfico e magmático-derivado foram retirados de Taylor, 1974. 78

Tabela IX. 2 – Padrões analíticos utilizados nas análises pontuais de carbonatos 85

Tabela IX. 16 – Análises representativas das gerações I e II de canfieldite, em a.p.f.u..... 96

Lista de Tabelas

Tabela V.1 – Estatística descritiva dos dados obtidos para a loellengite I, em wt% (n=41).	31
Tabela V.2 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a arsenopirite I, em wt% (n=11).	32
Tabela V.3 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a arsenopirite II, em wt% (n=324).	32
Tabela V.4 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a arsenopirite III, em wt% (n=48).	33
Tabela V.5 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirite I, em wt% (n=3)... ..	34
Tabela V.6 – Estatística descritiva dos dados de química mineral para a pirite II, em wt% (n=80). ...	35
Tabela V.7 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirite III, em wt% (n=170).	36
Tabela V.8 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirite V, em wt% (n=4)... ..	37
Tabela V.9 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirrotite I, em wt% (n=182).	37
Tabela V.10 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirrotite II, em wt% (n=23).. ..	38
Tabela V.11 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a marcassite I, em wt% (n=116).	39
Tabela V.12 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a calcopirite II, em wt% (n=301).	41
Tabela V.13 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a calcopirite III, em wt% (n=43).	42
Tabela V.14 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a esfalerite II, em wt% (n=220).	44
Tabela V.15 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a esfalerite III, em wt% (n=115).	45
Tabela V.16 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a esfalerite IV, em wt% (n=27).	46
Tabela V.17 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a galena I, em wt% (n=3)... ..	47
Tabela V.18 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a galena II, em wt% (n=15).. ..	48
Tabela V.19 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a galena III, em wt% (n=14).. ..	49
Tabela V.20 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a bismutinite I, em wt% (n=8).	50
Tabela V.21 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a bismutinite II, em wt% (n=34).	50

Tabela V.22 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a ikunolite I, em wt% (n=4).....	51
Tabela V.23 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para Ag ₄ S ₃ , em wt% (n=3).....	52
Tabela V.24 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a gersdorffite I, em wt% (n=6).....	52
Tabela V.25 – Dados de química mineral obtidos para a molibdenite I.....	52
Tabela V.26 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a estanite I, em wt% (n=80; *n=16).....	53
Tabela V.27 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a estanite II, em wt% (n=74; *n=19).....	54
Tabela V.28 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a benjaminite I, em wt% (n=4).....	57
Tabela V.29 – Dados de química mineral obtidos para a canfieldite I.....	57
Tabela V.30 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a canfieldite I, em wt% (n=5).....	57
Tabela V.31 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a matildite I, em wt% (n=18).....	58
Tabela V.32 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a matildite II, em wt% (n=23).....	59
Tabela V.33 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pavonite I, em wt% (n=4).....	61
Tabela V.34 – Dados estatísticos dos dados obtidos, em wt%, para a gustavite I (n=3).....	61
Tabela V.35 – Dados obtidos para a geração Ib de bismuto nativo.	62
Tabela V.36 – Estatística descritiva dos dados obtidos, em wt%, para a geração Ic de bismuto nativo (n=33).....	62
Tabela V.37 – Estatística descritiva dos dados obtidos, em wt%, para a geração II de bismuto nativo (n=18).....	63
Tabela V.38 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a siderite II (n=261).....	65
Tabela V.39 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a siderite III (n=40).....	66
Tabela V.40 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a dolomite Ia (n=96).....	67
Tabela V.41 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a dolomite Ib (n=5).....	68
Tabela V.42 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a calcite I (n=14).....	69
Tabela IX. 1 – Padrões analíticos utilizados nas análises pontuais de sulfuretos e sulfossais.	85
Tabela IX. 3 – Limites de detecção elementares dos padrões analíticos utilizados para carbonatos (tabela do lado esquerdo) e clorites (tabela do lado direito), em ppm.....	86

Tabela IX. 4 – Limites de detecção elementares dos pacotes analíticos utilizados para arsenetos, sulfuretos e sulfossais, em ppm.	87
Tabela IX. 5 - Análises representativas de Ag_4S_3 , em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito)... ..	88
Tabela IX. 6 - Análises representativas das gerações I, II e III de Arsenopirite, em wt%.....	89
Tabela IX. 7 - Análises representativas das gerações I, II e III de Arsenopirite, em a.p.f.u.	90
Tabela IX. 8 - Análises representativas de Benjaminite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	91
Tabela IX. 9 – Análises representativas das gerações I e II de Bismutinite, em wt%.....	92
Tabela IX. 10 – Análises representativas das gerações I e II de Bismutinite, em a.p.f.u.....	92
Tabela IX. 11 – Análises representativas das gerações Ib, Ic e II de Bismuto Nativo, em wt%.....	93
Tabela IX. 12 – Análises representativas das gerações Ib, Ic e II de Bismuto Nativo, em a.p.f.u.	93
Tabela IX. 13 - Análises representativas das gerações II e III de calcopirite, em wt%.	94
Tabela IX. 14 – Análises representativas das gerações II e III de calcopirite, em a.p.f.u.....	95
Tabela IX. 15 – Análises representativas das gerações I e II de canfieldite, em wt%.	96
Tabela IX. 17 - Análises representativas das gerações II e III de esfalerite, em wt%.....	97
Tabela IX. 18 - Análises representativas das gerações II e III de esfalerite, em a.p.f.u.....	97
Tabela IX. 19 - Análises representativas das gerações I e II de estanite, em wt%.....	98
Tabela IX. 20 - Análises representativas das gerações I e II de estanite, em a.p.f.u.....	99
Tabela IX. 21 - Análises representativas das gerações I, II e III de galena, em wt%.	100
Tabela IX. 22 - Análises representativas das gerações I, II e III de galena, em a.p.f.u.....	100
Tabela IX. 23 - Análises representativas de Gersdorffite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	101
Tabela IX. 24 - Análises representativas de Gustavite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	102
Tabela IX. 25 - Análises representativas de Ikunolite I em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	103
Tabela IX. 26 - Análises representativas de Loellengite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado esquerdo).	104
Tabela IX. 27 - Análises representativas de Marcassite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	105
Tabela IX. 28 – Análises representativas das gerações I e II de Matildite, em wt%.....	106
Tabela IX. 29 – Análises representativas das gerações I e II de Matildite, em a.p.f.u.....	106
Tabela IX. 30 - Análises representativas de Molibdenite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	107
Tabela IX. 31 - Análises representativas de Pavonite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	107
Tabela IX. 32 - Análises representativas das gerações I, II, III e V de pirite, em wt%.....	108
Tabela IX. 33 - Análises representativas das gerações I, II, III e V de pirite, em a.p.f.u.....	108
Tabela IX. 34 - Análises representativas das gerações I e II de pirrotite, em wt%.	109

Tabela IX. 35 - Análises representativas das gerações I e II de pirrotite, em a.p.f.u..	109
Tabela IX. 36 - Análises representativas de Calcite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	110
Tabela IX. 37 - Análises representativas das gerações Ia e Ib de dolomite, em wt%.	111
Tabela IX. 38 - Análises representativas das gerações Ia e Ib de dolomite, em a.p.f.u..	112
Tabela IX. 39 - Análises representativas das gerações II e III de siderite, em wt%.	113
Tabela IX. 40 - Análises representativas das gerações II e III de siderite, em a.p.f.u.....	114
Tabela IX. 41 – Análises representativas de Clorite II, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).	115
Tabela IX. 42 - Constituintes menores e traço das gerações de deposição analisadas. Gerações de deposição assinaladas com (*) são caracterizadas por um número de análises inferior a 15, e consequentemente descritas pela composição média.	116

Lista de Abreviaturas

Domínios tectono-estratigráficos			
<i>ZAL</i>	Zona Astúrica-Leonesa	<i>ZGTM</i>	Zona Galaico-Transmontana
<i>ZC</i>	Zona Cantábrica	<i>ZOM</i>	Zona Ossa Morena
<i>ZCI</i>	Zona Centro-Ibérica	<i>ZSP</i>	Zona Sul-Portuguesa
<i>CXG</i>	Complexo Xisto-Grauváquico		
Abreviaturas de minerais (segundo Whitney & Evans, 2010)			
<i>Ag₄S₃</i>	Sulfureto de Ag não identificado	<i>Mgt</i>	Magnetite
<i>Ap</i>	Apatite	<i>Mo</i>	Molibdenite
<i>Apy</i>	Arsenopirite	<i>Mrc</i>	Marcassite
<i>Bi⁰</i>	Bismuto nativo	<i>Ms</i>	Moscovite
<i>Ccp</i>	Calcopirite	<i>Po</i>	Pirrotite
<i>Chl</i>	Clorite	<i>Py</i>	Pirite
<i>Cst</i>	Cassiterite	<i>Qz</i>	Quartzo
<i>Dol</i>	Dolomite	<i>Tpz</i>	Topázio
<i>Gdf</i>	Gersdorffite	<i>Sd</i>	Siderite
<i>Gn</i>	Galena	<i>Sp</i>	Esfalerite
<i>Goy</i>	Goyazite	<i>Stn</i>	Estanite
<i>Gtv</i>	Gustavite	<i>Wfm</i>	Volframite
<i>Lol</i>	Loellingite		
Unidades			
<i>a.p.f.u.</i>	Átomos por fórmula unitária	<i>Wt%</i>	Peso por cento
<i>ppm</i>	Partes por milhão	<i>Wt% eq. NaCl</i>	Peso por cento equivalente a NaCl
<i>km</i>	Quilómetro	<i>m</i>	Metro
<i>cm</i>	Centímetro	<i>mm</i>	Milímetro
<i>Ma</i>	Milhões de anos		
Estádios de deposição			
<i>LCS</i>	Late Carbonate Stage	<i>OSS</i>	Oxide-Silicate Stage
<i>MSS</i>	Main Sulphide Stage	<i>PAS</i>	Phyrrotite Alteration Stage
<i>E.D.A.</i>	Estádio de Deposição A	<i>E.D.C.</i>	Estádio de Deposição C
<i>E.D.B.</i>	Estádio de Deposição B	<i>E.D.D.</i>	Estádio de Deposição D
Outras			
<i>e.g.</i>	<i>Exempli gratia</i> (por exemplo)	<i>i.e.</i>	<i>Id est</i> (isto é)
<i>ca.</i>	<i>Circa</i> (cerca)	□	Vazios estruturais

I. Introdução

O sistema mineralizado da Panasqueira suporta o maior depósito filoniano (magmático-hidrotermal) da Península Ibérica, um dos mais importantes da Europa Ocidental do seu género (e.g. Noronha *et al.*, 1992). Este recurso geológico de classe mundial situa-se na região da Beira Baixa, a cerca de 30 km a oeste do Fundão, no distrito de Castelo Branco. A Panasqueira localiza-se no bloco setentrional do Maciço Hespérico, mais propriamente na Zona Centro-Ibérica na qual se insere boa parte da “Província metalogenética estano-tungstífera Ibérica” (Neiva, 1944; Thadeu, 1965; Thadeu, 1977 *in* Ribeiro & Pereira, 1982; Pinto *et al.*, 1987; Ribeiro *et al.*, 2007). Trata-se de um depósito filoniano magmático-hidrotermal associado a um, ou possivelmente mais, corpos graníticos intrusivos (e.g. Marignac, 1973; 1982; Póvoa, 2011), cuja exploração permite a produção de concentrados de volframite e, como subprodutos, concentrados de cassiterite e de calcopirite.

A singularidade deste depósito despertou, desde há muito, o interesse em compreender os processos geológicos que condicionaram a sua génese e evolução. Vários estudos de referência foram realizados com o objectivo de caracterizar: (i) a distribuição e conteúdo dos filões mineralizados e a sua relação com a cúpula greisenizada e/ou outros corpos ígneos ocultos (Kelly and Rye, 1979; Bussink, 1984; Foxford *et al.*, 1991; Jacques *et al.*, 2014; Pinto, 2014); (ii) halos de alteração hidrotermal e mecanismos de enriquecimento metalífero (Oosterom *et al.*, 1984); (iii) a composição e origem dos fluidos intervenientes no processo metalogenético (Kelly and Rye, 1979; Marignac, 1982; Bussink, 1984; Noronha *et al.*, 1992; Polyá *et al.*, 2000; Lourenço, 2002); (iv) a idade dos principais eventos mineralizantes (Snee *et al.*, 1988); e (v) a composição específica de algumas das principais fases minerais e respectiva distribuição à escala da mina (e.g. Polyá, 1989; Pinto, 2014; Carocci *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2017). Contudo, existem várias questões em aberto, nomeadamente sobre a possível contribuição de fluidos magmático-derivados relacionados com a instalação de corpos ígneos em profundidade, assim como também sobre o papel desempenhado pela actividade hidrotermal associada à propagação e reactivação das zonas de falha ENE-WSW e N-S. Desta forma, justifica-se a revisitação da sequência deposicional evolutiva e consequente refinamento do modelo metalogenético proposto para a formação deste recurso de renome mundial.

O presente trabalho tem como objectivo principal entender de que forma as variações composicionais de sulfuretos, sulfossais e carbonatos constituintes do sistema filoniano da Panasqueira, podem ser usadas como indicadores de: (i) fontes metalíferas distintas; (ii) contribuição de diferentes tipos de fluidos ao longo da evolução do sistema; e/ou (iii) intervenção de processos responsáveis por modificações tardias, promovendo a redistribuição e/ou enriquecimentos locais em alguns elementos químicos.

Realizou-se, no âmbito do projecto NewOreS (ERA-MIN/0001/2014), uma campanha de amostragem extensa e representativa dos vários modos de ocorrência de fases minerais críticas à escala da mina, entre o final de junho de 2014 e o início de junho de 2016, recolhendo-se um total de 203 amostras incluindo amostras do interior da mina (197), de escombadeiras da Panasqueira e Vale de Ermida (5) e de uma sondagem de superfície (1). Como primeira abordagem, foi feita a descrição macroscópica da totalidade das amostras, com o intuito de: (i) identificar características mineralógicas e texturais potencialmente diferenciadoras de diferentes sectores da mina; (ii) paralelizar as etapas de deposição identificadas com as sequências evolutivas descritas na bibliografia (Kelly & Rye, 1979); e (iii) enquadrar as observações de detalhe, do estudo microscópico, na sequência cronológica do sistema mineralizante da Panasqueira. Posteriormente, o trabalho recaiu sobre as amostras representativas de sulfuretos e carbonatos à escala microscópica, com a identificação de relações texturais e fases minerais não resolúveis macroscopicamente, culminando na revisitação do quadro paragenético geral. O estudo

subsequente de química mineral de sulfuretos, sulfossais e carbonatos procurou verificar a existência ou não, de variações composicionais significativas, ao nível dos elementos menores e traço, e o seu significado metalogénico e expressão espacial na mina.

II. Enquadramento Geológico

II.1. Geologia Regional

O jazigo da Panasqueira situa-se na província da Beira-Baixa, a cerca de 30 km a oeste da cidade do Fundão, numa depressão geomorfológica localizada entre as serras da Estrela e da Gardunha, na zona SW da Cordilheira Central (Conde *et al.*, 1971), enquadrando-se geologicamente na Zona Centro-Ibérica (ZCI) (figura II.1). Trata-se de um depósito filoniano de Sn e W pertencente à “Província metalogenética estano-tungstífera Ibérica” (Neiva, 1944; Thadeu, 1977 e Noronha *et al.*, 2013) que, por sua vez, se localiza no “bloco setentrional do Maciço Hespérico” (Thadeu, 1965). Esta província metalogenética estende-se pela região centro e norte da Península Ibérica, situando-se a este do cisalhamento Porto-Coimbra-Tomar e a nordeste do carreamento da Juromenha (Ribeiro & Pereira, 1982). O essencial das ocorrências de mineralizações de Sn e W desta província, encontram-se distribuídas pelas Zona Centro-Ibérica e Zona Galaico-Trasmontana (Noronha *et al.*, 2013).



Figura II.1 – Mapa das zonas geotectónicas da Península Ibérica (Adaptado de Ribeiro, 1979; Vera, 2004 e Pinto, 2014).
ZC- Zona Cantábrica; ZAL- Zona Astúrica-Leonesa; ZGTM- Zona Galaico-Trasmontana; ZCI- Zona Centro-Ibérica;
ZOM- Zona Ossa Morena; ZSP- Zona Sul-Portuguesa.

A estruturação das ZCI e ZGTM encontra-se intimamente ligada à formação do Arco Ibero-Armoricano (Iglesias & Ribeiro, 1981 e Dias & Ribeiro, 1995 *in* Lourenço, 2002) durante a Orogenia Varisca, destacando-se fundamentalmente duas fases de deformação principais (D₁ e D₃).

Durante a primeira fase (D_1) são geradas dobras com diferentes orientações e vergências em função do sector do orógeno, apresentando orientação preferencial NW-SE (Ribeiro *et al.* 1990) com plano axial vertical no alóctone e vergentes no parautoctone (Noronha *et al.* 2013). Contemporaneamente a esta fase geram-se dobras de grande amplitude e cisalhamentos dúcteis. Na terceira fase de deformação (D_3) desenvolvem-se cisalhamentos dúcteis intracontinentais (Iglesias & Ribeiro, 1981 e Pereira *et al.* 1993 *in* Lourenço, 2002), e todos os terrenos (alóctones, parautoctones e autóctones) são igualmente afectados, produzindo-se dobramentos largos e de pequena amplitude, com plano axial subvertical e eixos sub-horizontais (Noronha *et al.*, 2013). A distribuição espacial destes dobramentos e cisalhamentos permite inferir trajectórias de compressão máxima NE-SW (Marques *et al.*, 2002). A ZGTM diferencia-se da ZCI essencialmente pela existência de unidades estruturais de carácter alóctone e parautoctone, separadas por carreamentos e que apresentam individualidade estratigráfica, estrutural e/ou metamórfica (e.g. Arenas *et al.*, 1988 e Ribeiro *et al.*, 1990 *in* Noronha *et al.*, 2013). No período tardi- a pós- D_3 , geraram-se sistemas conjugados de fracturas em regime de deformação dúctil-frágil e frágil, cujo sistema principal apresenta direcção NNE-SSW e o seu conjugado direcção NNW-SSE (e.g. Ribeiro, 1974, Noronha *et al.*, 1979 e Dias & Ribeiro, 1995 *in* Noronha *et al.*, 2013).

A região da Beira-Baixa é caracterizada pela prevalência de rochas graníticas intrusivas numa sequência metassedimentar de natureza xisto-grauváquica fortemente dobrada e recristalizada em condições P-T da fácies xisto-verdes, correspondente ao antigo “Complexo Xisto Grauváquico das Beiras (CXG)”, agora denominado Super Grupo Dúrico-Beirão (e.g. Pereira, 1987; Sousa & Sequeira, 1987-89 *in* Meireles *et al.*, 2013). Este supergrupo divide-se em dois grupos: o Grupo do Douro, de idade câmbrica inferior a média, e o Grupo das Beiras de idade neoproterozóica (Sousa, 1984; Sousa & Sequeira, 1993; Sequeira, 1993 *in* Meireles *et al.*, 2013), na qual se encontra hospedada a mineralização da Panasqueira.

A ZCI corresponde ao segmento da Cadeia Varisca Europeia onde as rochas granitóides afloram com maior extensão e também onde existe maior diversidade de fácies (Azevedo e Aguado, 2013). Seguindo o critério de classificação baseado na relação de idade entre a instalação destas rochas granitóides e a fase D_3 , é usual separar 4 tipos de granitóides na ZCI (e.g. Mateus e Noronha, 2010):

- 1) Sintectónicos relativamente a D_3 (“sin- D_3 ”) (ca. 320 e 310 Ma), essencialmente granitos de duas micas fortemente peraluminosos com afinidade alumino-potássica;
- 2) “tardi- D_3 ” (ca. 310-305 Ma), sobretudo monzogranitos/granodioritos biotíticos moderadamente peraluminosos e com afinidade alumino-potássica;
- 3) “tardi- a pós- D_3 ” (ca. 300 Ma), correspondendo essencialmente a leucogranitos peraluminosos de duas micas de afinidade alumino-potássica franca;
- 4) “pós- D_3 ” (ca. 296-290 Ma), granitóides cuja composição manifesta afinidade subalcalina ferro-potássica.

A evolução geológica da Península Ibérica condicionou a distribuição espacial das massas graníticas das ZCI e ZGTM a determinados alinhamentos (e.g. Ferreira *et al.*, 1987 *in* Noronha *et al.*, 2013). A instalação dos granitóides “sin- D_3 ” (e.g. Azevedo e Aguado, 2013) é grosso modo contemporânea do dobramento D_3 e desenvolvimento de cisalhamentos dúcteis, ocorrendo em alinhamentos que correspondem aos núcleos dos principais antiformas D_3 . Por sua vez, os conjuntos tardi- D_3 , tardi- a pós- D_3 e pós- D_3 (e.g. Azevedo e Aguado, 2013), são pós-colisionais e a sua instalação é controlada por fracturas profundas geradas no final da fase D_3 (e.g. Noronha *et al.*, 2013).

Os sistemas mineralizantes epigenéticos conhecidos na ZCI apresentam forte relação espacial com estas rochas granitóides orogénicas (figura II.2). Este facto evidencia a importância e a influência da orogenia

Varisca na origem e sustentação de diferentes processos metalogenéticos ao longo de vários milhões de anos, levando à formação de mineralizações distintas que coexistem espacialmente (e.g. Mateus e Noronha, 2010).



Figura II.2 – Mapa da distribuição dos diferentes granitóides do Maciço Hespérico e as mineralizações associadas (Retirado de Mateus e Noronha, 2010).

A distribuição das ocorrências de Sn e W respeita a localização de corpos graníticos Variscos aflorantes ou em pequena profundidade, cuja a presença é, por vezes, evidenciada por auréolas de metamorfismo de contacto. Embora exista esta forte relação espacial entre as mineralizações de Sn e W com os granitos Variscos, a sua génese não se encontra relacionada única e exclusivamente com a actividade magmática, uma vez que os processos metalogenéticos em causa são multifásicos e perduram no tempo, envolvendo fenómenos ligados à etapa magmática (instalação e estádios iniciais do arrefecimento dos corpos graníticos) e fenómenos associados a estádios hidrotermais que permaneceram activos durante milhões de anos, em que o binário granito-metassedimentos é indispensável (Noronha, 1983).

As principais mineralizações de W e Sn encontram-se condicionadas por estruturas herdadas dos cisalhamentos Variscos e outras zonas de fraqueza estrutural que deverão ter condicionado a instalação dos granitos pós-tectónicos (Noronha, 1999), e tanto ocorrem em domínios de contacto de granitos intrusivos com metassedimentos, como em domínios de contacto entre granitos diacrónicos (Conde *et al.*, 1971). As mineralizações distribuem-se em domínios de endo- e exo-contacto, concorrendo para o desenvolvimento de zonamentos que se traduzem frequentemente pela sucessão seguinte: pegmatitos estaníferos e/ou filões quartzosos estaníferos nos domínios de endo-contacto; filões quartzosos estano-volframíticos na faixa que corresponde ao limite entre os dois domínios, estendendo-se preferencialmente para os domínios de exo-contacto; e filões quartzosos volframíticos nos domínios de exo-contacto (Thadeu, 1965).

No que diz respeito aos jazigos hidrotermais filonianos quartzosos, é possível estabelecer uma divisão em função de aspectos particulares da sua paragénese. Assim sendo, podem considerar-se os seguintes tipos (e.g. Conde *et al.*, 1971):

- i) Filões quartzosos ricos em cassiterite e pobres em sulfuretos, como é o caso da mineralização de Montesinho;
- ii) Filões quartzosos contendo cassiterite e volframite e/ou scheelite, com sulfuretos pouco abundantes. Este tipo de mineralização é o mais generalizado, embora limitado a jazigos de pequenas dimensões;
- iii) Filões quartzosos com molibdenite, volframite, scheelite, escassa cassiterite e sulfuretos abundantes, como por exemplo o jazigo volframítico da Borralha;
- iv) Filões quartzosos com cassiterite, volframite \pm scheelite, ricos em sulfuretos e, por vezes, em carbonatos, tal como acontece com os jazigos da Ribeira e da Panasqueira.

II.2. Geologia Local

A mineralização filoniana de W-Sn da Panasqueira é hospedada pelo “Grupo das Beiras” do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), como se pode observar na folha Norte da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000 (figura II.3). Nesta Carta é também possível verificar a ocorrência de alguns maciços graníticos, evidenciando o contacto entre o CXG e o Complexo Granítico Varisco do Norte de Portugal, e várias manifestações eruptivas básicas.

O “Grupo das Beiras” corresponde a uma unidade sedimentar espessa, composta por lenticulas finas de pelitos e arenitos de origem marinha, posteriormente sujeitos a recristalização metamórfica de baixo grau (fácies dos xistos verdes), durante as fases compressivas iniciais da orogenia Varisca (e.g. Kelly & Rye, 1979). A idade desta formação metassedimentar é atribuída ao Pré-Câmbrico superior – Câmbrico (Conde *et al.*, 1971).

Na região do Couto Mineiro da Panasqueira (figura II.4) afloram essencialmente xistos argilosos, metagrauvaques e quartzitos finos, sob a forma de corpos lenticulares e irregulares, havendo também alguns níveis constituídos por alternâncias de leitos metagrauvacóides finos com outros de xistos argilosos, conferindo um aspecto de fácies flyschóide (Conde *et al.*, 1971). Esta fácies flyschóide regista duas fases de deformação: a 1ª gerando grandes dobramentos com a orientação do eixo NNE a ENE; e a 2ª com a formação de clivagem xistenta de plano axial NW-SE, subvertical. Segundo Conde *et al.* (1971) e Thadeu (1980), esta primeira fase de deformação é ante-Varisca, e a segunda corresponde à D₁ varisca, obliterando, por vezes, a fase de deformação anterior.

Existem também abundantes rochas intrusivas básicas de natureza dolerítica, com período de instalação posterior às duas fases de deformação Varisca atrás referidas. Estas rochas ocorrem sob a forma de diques verticais com espessuras entre 0.5 e 3m e orientação predominante N-S (Thadeu, 1951; Conde *et al.*, 1971). São rochas mesocratas, micro-porfíricas, constituídas essencialmente por labradorite, hornblenda, clorite e piroxena anfibolitizada, e apresentam fracturação irregular e disjunção poliédrica. A sua instalação é anterior ao desenvolvimento da mineralização, uma vez que são afectadas pelo metamorfismo de contacto e intersectadas pelo sistema filoniano, encontrando-se alteradas na zona de contacto com os filões hidrotermais (Thadeu, 1951).

Na zona este do Couto Mineiro existe uma auréola de metamorfismo de contacto caracterizada pela ocorrência de xistos mosqueados com blastos de biotite, clorite e, menos frequente, de quistolite e cordierite (Thadeu, 1951; Conde *et al.*, 1971). Esta auréola, denunciando a presença de um corpo

magmático intrusivo não aflorante, estende-se para NE do Couto Mineiro, assumindo uma configuração grosseiramente elíptica, com orientação do eixo maior segundo NW-SE (Thadeu, 1951).

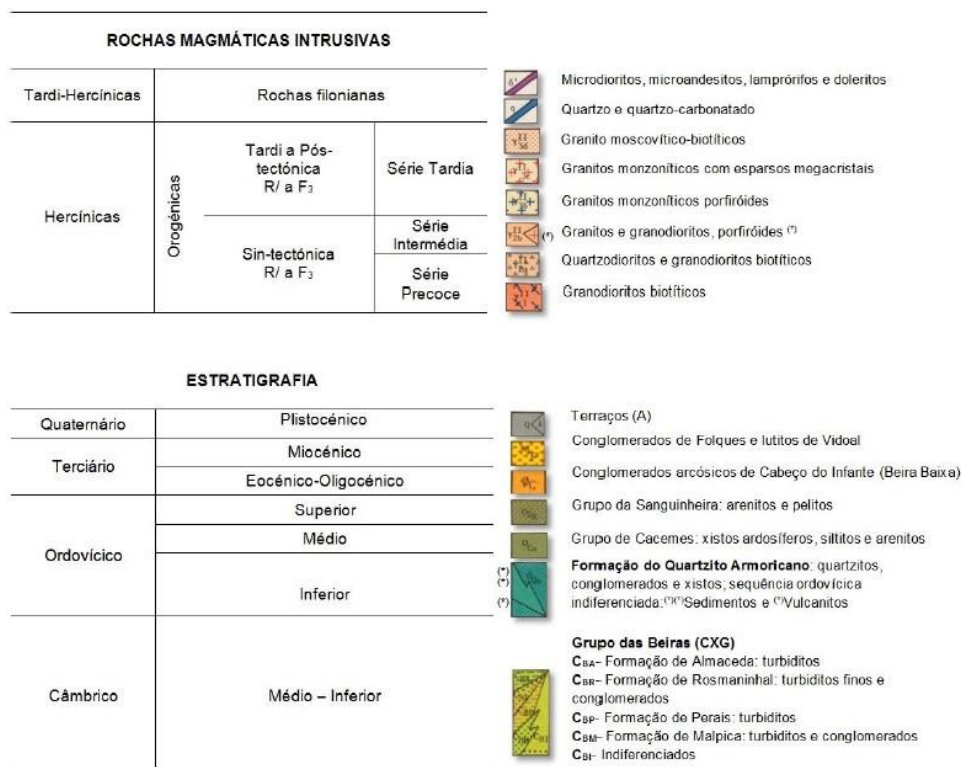
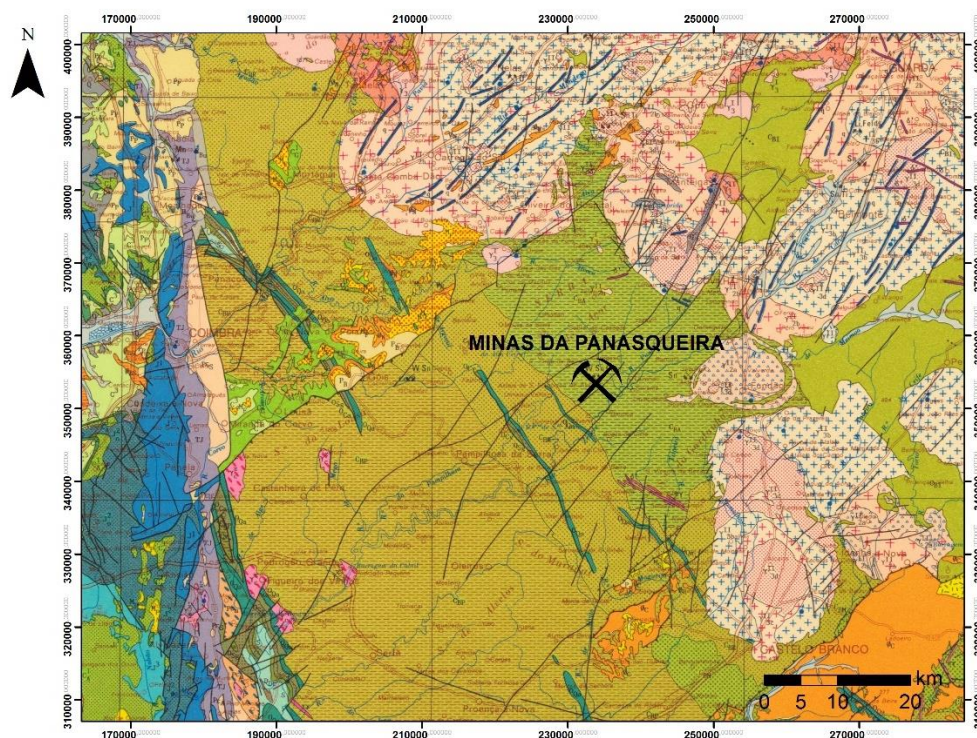


Figura II.3 – Excerto da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000 dos Serviços Geológicos de Portugal – Lisboa, 5ª edição, 1992.

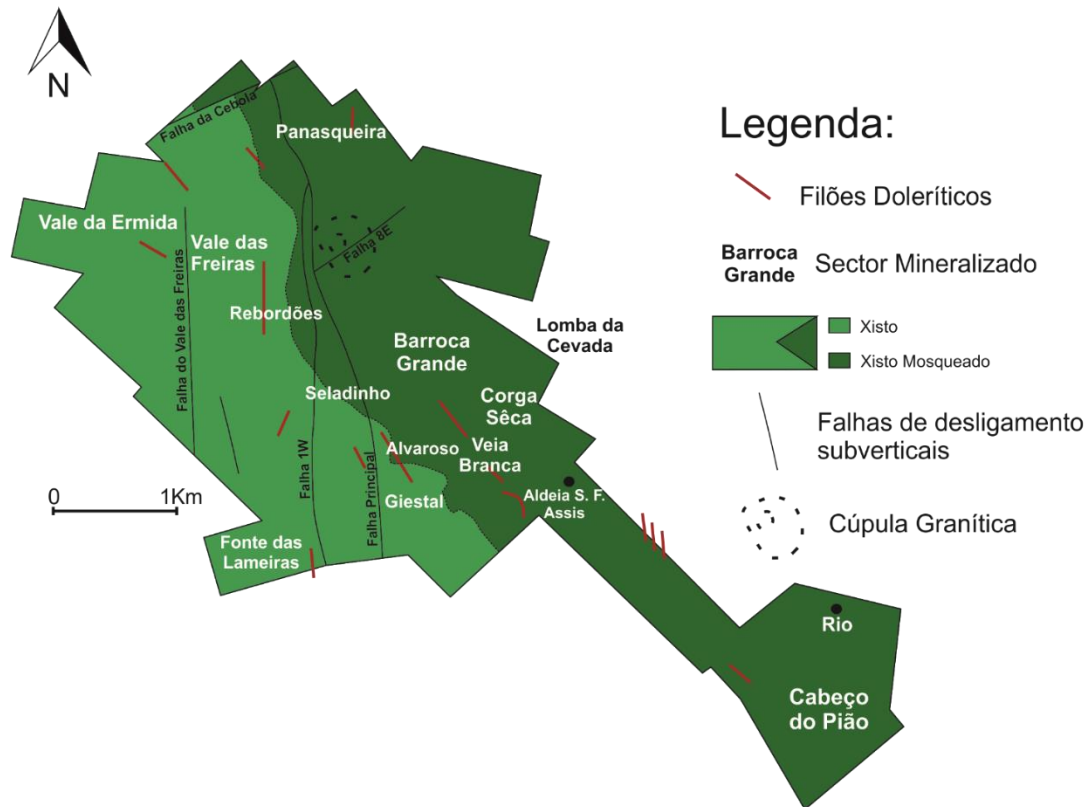


Figura II.4 – Mapa Geológico da região do Couto Mineiro da Panasqueira (adaptado de Lourenço, 2002; baseado em Thadeu, 1951 e Orey, 1967).

II.2.1. Granito da Panasqueira

Embora na região mineira da Panasqueira não existam rochas graníticas aflorantes, uma intrusão de natureza granítica foi intersectada nos trabalhos subterrâneos no final de 1948. Este corpo granítico é alongado segundo a direcção NW-SE e mergulha suavemente para SE, revelando concordância geométrica com a direcção da auréola de metamorfismo de contacto (Thadeu, 1951). A zona superior desta intrusão granítica encontra-se intensamente greisenizada (Thadeu, 1951; Bloot & Wolf, 1953; Clark, 1964; Kelly & Rye, 1979; Bussink, 1984; Polya, 1987).

O Granito da Panasqueira é porfiroide, apresentando megacristsais de feldspato-K com dimensão superior a 1cm distribuídos numa matriz quartzo-feldspática relativamente rica em moscovite e biotite que também inclui zircão, apatite, monazite, ilmenite e pirite como fases acessórias (Clark, 1964; Kelly & Rye, 1979). Este granito perde a sua textura porfiroide de forma gradual em direcção ao topo, transformando-se numa rocha do tipo *greisen* equigranular de grão médio, essencialmente constituída por quartzo, moscovite e topázio, com algumas disseminações de calcopirite, esfalerite, arsenopirite e cassiterite (Thadeu, 1951; Lourenço, 2002). Para além do granito e sua cúpula greisenizada, existem ainda diques aplíticos greisenizados (Conde *et al.*, 1971), considerados contemporâneos dos filões mineralizados e posteriores aos diques doleríticos N-S (Thadeu, 1951; Kelly & Rye, 1979).

Trata-se de um granito do tipo S (Kelly & Rye, 1979; Bussink, 1984; Polya, 1987), classificável como “pós-D₃” (Ferreira *et al.*, 1987 in Noronha *et al.*, 2013) uma vez que não apresenta indícios de deformação, ou como “Younger Granite” (Oosterom *et al.*, 1984). A idade Rb-Sr (rocha total) de 289 ± 4 Ma (Priem & Tex, 1984), não difere consideravelmente da que foi determinada com base no método de K/Ar em moscovites, i.e. $289-293 \pm 10$ Ma (Clark, 1970).

A cúpula greisenizada apresenta diâmetro próximo de 150m e posiciona-se a uma cota máxima de 705m, a cerca de 120m acima do tecto irregular do granito (Reis, 1971 *in* Pinto, 2014). Com base no método K/Ar aplicado a amostras de *greisen* e de filões mineralizados, obteve-se uma idade de $295\text{-}299\pm 10$ Ma para os estádios iniciais da alteração/mineralização (Clark, 1970).

Na cobertura do *greisen* e no seu contacto com a formação metassedimentar, localiza-se uma lenticula de sílica de origem hidrotermal, denominada de “*Sílica Cap*” (figura II.5). É caracterizada por uma espessura aproximada de 14m e extensão de cerca de 53 por 73m, e não possui interesse económico. Esta capa de sílica é, presumivelmente, o resultado de um preenchimento em espaço aberto originado por uma contracção física da cúpula granítica aquando da cristalização dos seus domínios periféricos (Kelly & Rye, 1979).

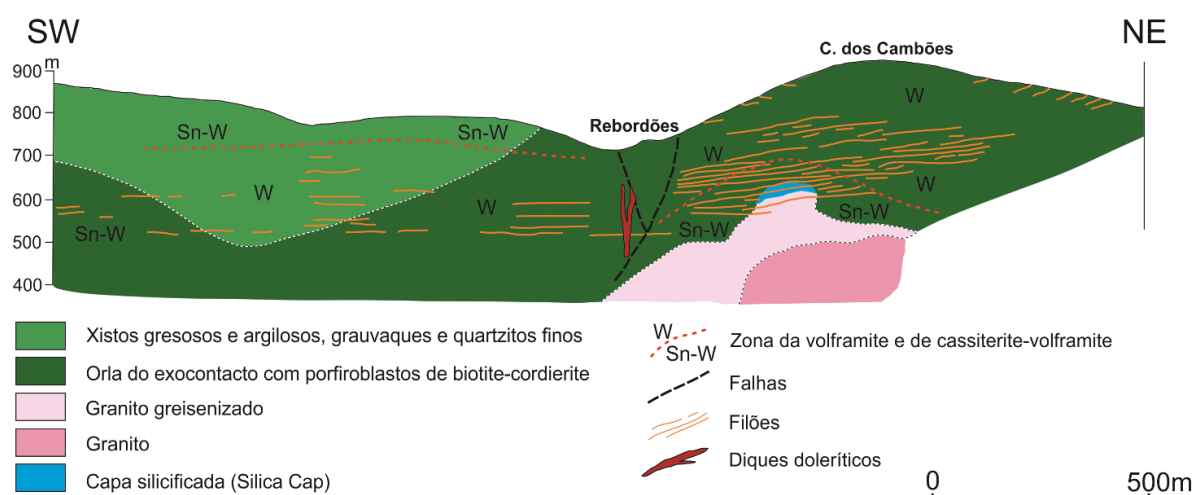


Figura II.5 – Corte geológico esquemático da Barroca Grande (adaptado de Thadeu, 1973; Bussink, 1984).

Embora seja reconhecida a relação genética entre a mineralização filoniana de W-Sn e a cúpula greisenizada (e.g. Kelly & Rye, 1979; Ribeiro & Pereira, 1982), a necessidade de justificar o enorme volume de fluido hidrotermal mineralizante necessário à formação do sistema filoniano permitiu concluir que a cúpula granítica não poderá ter sido a única fonte de toda a mineralização (Kelly & Rye, 1979).

Segundo Lourenço (2006), os corpos graníticos da Barroca Grande e de Argemela formam um alinhamento W-E, coincidente com o alinhamento das mineralizações de Sn de Vale de Ermida – Barroca Grande – Pedra Alta. A relação espacial e genética entre estas mineralizações de Sn e os granitos peraluminosos sugere a existência de uma cúpula granítica da mesma natureza no sector de Vale de Ermida (pertencente ao Couto Mineiro da Panasqueira).

II.2.2. Sistema Filoniano

O jazigo da Panasqueira é constituído por uma extensa rede de filões quartzosos, de dimensão notável e constituição mineral muito diversa. A mineralização de W-Sn-(Cu) ocorre em filões sub-horizontais que preenchem fracturas pré-existentes nas rochas xistosas encaixantes, com uma possança média de cerca de 25 cm e uma extensão máxima de 200 m (Thadeu, 1951 e Jacques *et al.*, 2017).

A associação mineral que preenche estes filões relaciona-se com processos de natureza pneumatolítica e hidrotermal que levaram à formação de zonas ricas em cassiterite, não comparáveis às de volframite, e a uma riqueza particularmente importante de sulfuretos. Deste modo, a principal produção é de concentrados de volframite, acompanhada por produção secundária de concentrados de cassiterite, uma

vez que a mineralização volframítica sobreleva de forma muito significativa a de cassiterite, e de calcopirite. Os volumes dos produtos secundários variam consoante os sectores de exploração (Conde *et al.*, 1971).

Para além dos minerais referidos, a diversidade mineralógica deste depósito é ainda justificada pela ocorrência de uma grande variedade de outras fases, nomeadamente: moscovite, topázio, fluorite, apatite, turmalina, pirite, arsenopirite, pirrotite, esfalerite, marcassite, calcite, dolomite e siderite.

II.2.2.2. Origem das fracturas sub-horizontais

Os sistemas principais de diaclases na região da Beira-Baixa, e em particular na região do Couto Mineiro da Barroca Grande, são essencialmente sub-horizontais. Uma vez que o complexo filoniano de W-Sn-Cu da Panasqueira se encontra instalado neste sistema de diaclases, a compreensão da sua génese e dos mecanismos responsáveis pela sua abertura e preenchimento é de grande importância.

Kelly & Rye (1979) defendem que a génese das diaclases está associada principalmente com a diminuição da pressão litostática devido à erosão, classificando o diaclasamento como sin a pós-instalação da cúpula granítica. Segundo Ribeiro & Pereira (1982), Derré *et al.* (1986) e Noronha *et al.* (1992), a disposição sub-horizontal do cortejo filoniano é controlada pelo campo de tensões local, associado ao mecanismo de intrusão granítica, e pela fracturação pré-existente nas rochas encaixantes (essencialmente gerada no decurso do dobramento Varisco, sujeito a um regime de estiramento em a). A contribuição do campo de tensões regional é menos importante, levando apenas à modificação, no detalhe, da geometria do campo filoniano.

O modelo proposto por Ribeiro & Pereira (1982) para o mecanismo da génese das fracturas e disposição sub-horizontal do complexo filoniano da Panasqueira, encontra-se esquematizado na figura II.6:

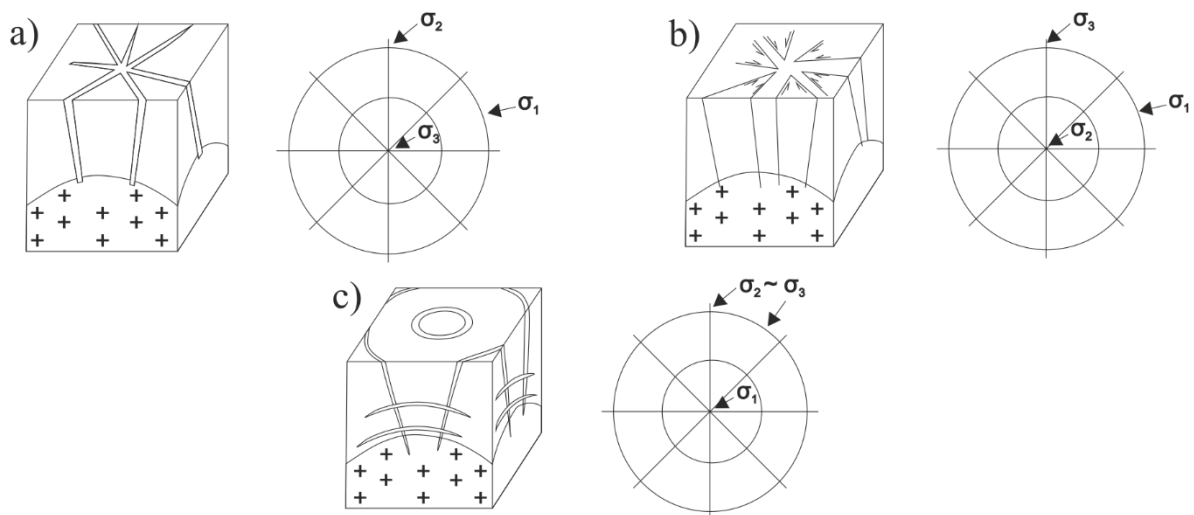


Figura II.6 – Esquema ilustrativo da evolução do campo de tensões ligado à instalação pós-tectónica da cúpula da Panasqueira (retirado de Ribeiro & Pereira, 1982). σ_3 – Tensão compressiva máxima (negativa); σ_2 – Tensão compressiva intermédia; σ_1 – Tensão mínima (positiva).

Durante a fase de ascensão do maciço intrusivo, σ_3 torna-se vertical devido à pressão do magma ascendente, σ_2 radial e σ_1 tangencial através da dilatação induzida pela intrusão. Nesta fase a pressão de fluidos é suficientemente elevada para originar fracturação hidráulica e a abertura de uma rede filoniana radial em torno do centro eruptivo (figura II.6-a). Atingindo-se o equilíbrio entre a pressão do magma ascendente e a resistência oferecida pela rocha encaixante, σ_3 torna-se radial, σ_2 vertical e σ_1 tangencial. A diminuição da pressão de fluidos leva a que a cedência não seja por tracção mas sim por cisalhamento,

levando à formação de cisalhamentos conjugados, bissectados em cada ponto pela direcção radial (figura II.6-b). Por fim, o maciço entra em fase de solidificação através de arrefecimento, dando origem a contracção na zona apical do corpo granítico. Aqui, as tensões radial e tangencial tendem a equilibrar-se ($\sigma_2 \approx \sigma_3$) e σ_1 torna-se vertical. A pressão de fluidos supera a soma da tensão vertical e da resistência à tracção, gerando-se pelo mecanismo de fracturação hidráulica, fendas de tracção sub-horizontais e, simultaneamente, filões concêntricos em cisalhamentos abertos (figura II.6-c) (Ribeiro & Pereira, 1982).

Em suma, no fim da orogenia hercínica ocorre a intrusão granítica (Granito da Panasqueira) e a reabertura das fendas de tracção, como consequência da sua orientação favorável quando σ_1 se torna vertical. Posteriormente, a ascensão dos fluidos mineralizantes dá-se essencialmente através dos filões de maior inclinação (filões “galo”), acabando por funcionarem como sistema concêntrico em relação à cúpula. O cortejo filoniano do depósito da Panasqueira instalou-se durante a fase de arrefecimento e solidificação da cúpula granítica (Ribeiro & Pereira, 1982).

II.2.2.2. Morfologia e modo de ocorrência dos filões

O campo filoniano é extenso e geometricamente complexo (em especial quando se aprecia em detalhe), sendo possível agrupar os filões em duas grandes famílias (Thadeu, 1951):

- Filões estéreis, denominados “seixo bravo”, com morfologia lenticular irregular e inclinação subvertical. São preenchidos por quartzo leitoso, de exsudação, como resultado da segregação e recristalização de sílica durante o metamorfismo regional. Estas estruturas assumem possanças que raramente ultrapassam 1 m, e o seu desenvolvimento local é controlado por descontinuidades estruturais pré-existentes, como a xistosidade, levando à génese de alinhamentos descontínuos com dezenas de metros de comprimento. Assim sendo, são concordantes com a xistosidade principal das rochas encaixantes e anteriores aos filões mineralizados, formando frequentemente uma relação angular de 90° entre si.

- Filões mineralizados, sendo possível distinguir dois tipos de filões em função do seu pendor médio: 1) filões normais, com pendor bastante fraco (7°-12°) e muito abundantes em toda a área explorada; 2) “filões galo”, caracterizados por valores de inclinação maiores (30°-40°) e por teores geralmente mais elevados. Estes últimos encontram-se nas proximidades da cúpula granítica, e com o aumento da distância à cúpula greisenizada, horizontalizam. Correspondem a corpos lenticulares, que frequentemente apresentam ramificações lateralmente descontínuas, caracterizados por uma morfologia denominada “rabo de enguia”. Esta denominação refere-se às terminações típicas em bisel, resultantes do estrangulamento induzido por uma variação de pressão, podendo levar à precipitação de volframite e cassiterite. Por vezes, existe uma ligação entre duas terminações em “rabo de enguia” através de uma estrutura denominada “ligal” ou “ponte” (Pinto, 2014). Normalmente estes filões apresentam uma estrutura interna que reflecte diferentes fases de preenchimento relacionadas com eventos de reabertura. É também frequente a existência de cavidades na massa das estruturas mineralizadas, documentando o crescimento dos minerais (quartzo, apatite, fluorite, pirite, cassiterite, volframite, arsenopirite e siderite) em espaço aberto, designadas por “rotos”.

II.2.2.3. Paragénese Mineral

O estabelecimento de uma sequência de deposição coerente para o jazigo mineral como um todo constitui uma enorme dificuldade devido à diversidade da associação mineral que compõe os filões sub-horizontais de W-Sn-Cu da mina da Panasqueira. Essa dificuldade é justificada por: 1) recorrência de deposição de um conjunto de minerais (como é o caso do quartzo, moscovite e pirite) ao longo da evolução do sistema; 2) existência de diferentes etapas de deposição, que nem sempre podem ser identificadas pela ocorrência de um mineral específico, como consequência do factor enunciando

anteriormente; 3) grande extensão do jazigo; 4) distribuição heterogênea da ocorrência de alguns minerais, existindo apenas em determinadas zonas do Couto Mineiro.

Alguns autores tiveram uma importante contribuição para o conhecimento da mineralogia e da sequência de deposição do jazigo Panasqueira, como é o caso de Thadeu (1951), Bloot & Wolf (1953) e Orey (1967), estabelecendo os primeiros quadros paragenéticos da mineralização estano-tungstífera. Em 1979, Kelly & Rye estabeleceram um quadro paragenético de pormenor para o jazigo da Panasqueira, discriminando 4 estádios de deposição principais (figura II.7):

1º - Estádio dos Óxido-Silicatos (OSS) – corresponde ao estádio mais importante do ponto de vista económico, uma vez que compreende a deposição de volframite e de cassiterite e dos preenchimentos quartzosos dos filões. Pode ser dividido em dois sub-estádios: o primeiro (OSS I) onde ocorre a formação da salbanda de moscovite por vezes associada a turmalina, topázio, arsenopirite e cassiterite, e o segundo (OSS II) caracterizado pela deposição de volframite, quartzo, moscovite e arsenopirite. O estudo de inclusões fluidas em quartzo, indicam temperaturas de deposição para este estádio entre 230°C e 360°C, e salinidade do fluido entre 5 e 10 wt% eq. NaCl (Kelly & Rye, 1979). Segundo Snee *et al.* (1988), a aplicação do método de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ em moscovite atribui uma idade de $296.3 \pm 0.6\text{Ma}$ para o OSS I e de $292.9 \pm 0.7\text{Ma}$ para o OSS II;

2º - Estádio Principal dos Sulfuretos (MSS) – relativamente ao volume de deposição corresponde ao segundo maior estádio (Polya *et al.*, 2000), e é caracterizado por uma ocorrência abundante de sulfuretos, sendo os principais arsenopirite, pirite, pirrotite, calcopirite, esfalerite e quantidades menores de estanita e galena. Ocorrem ainda moscovite, quartzo e apatite no fim deste estádio de deposição. Para este estádio, o estudo das inclusões fluidas indica valores de temperatura de deposição média semelhantes às temperaturas médias e salinidade do OSS e do PAS, rondando os 280°C e salinidade do fluido de 5 a 10 wt% eq. NaCl (Kelly & Rye, 1979). A idade $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ em moscovite obtida para este estádio de deposição é de $294.5 \pm 0.9\text{Ma}$ (Snee *et al.*, 1988);

3º - Estádio da Alteração da Pirrotite (PAS) – caracterizado pelo episódio de alteração da pirrotite e consequente deposição de pirite e marcassite, juntamente com enormes quantidades de siderite. Por vezes, ocorrem hematite e magnetite contemporâneas com o intercrescimento entre a pirite e a marcassite. Concomitantemente à formação de siderite ocorrem quantidades menores de estanita, galena e calcopirite. Segundo Snee *et al.* (1988), a idade $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ do PAS encontra-se compreendida entre 274 e 292 Ma.

4º - Estádio dos Carbonatos Tardios (LCS) – caracterizado pela deposição abundante de diferentes carbonatos, sendo os principais dolomite e calcite, precipitando em menores quantidades siderite. Ocorrem duas gerações de dolomite, uma apresentando núcleos de siderite e a outra sem qualquer relação textural com siderite, separadas pela deposição de Fe-clorite e fluorite. Os impulsos finais deste estádio são atribuídos à deposição tardia de sulfuretos como pirite, esfalerite e calcopirite. Segundo Kelly & Rye (1979), com base no estudo de inclusões fluidas obtidas em fluorite, dolomite e calcite, as temperaturas de deposição do LCS teriam sido inicialmente de 120 °C durante a formação da fluorite, descendo posteriormente para 70°C aquando a precipitação da calcite. Durante este estádio a salinidade do fluido hidrotermal decresce significativamente, tornando-se inferior a 5 wt% eq. NaCl.

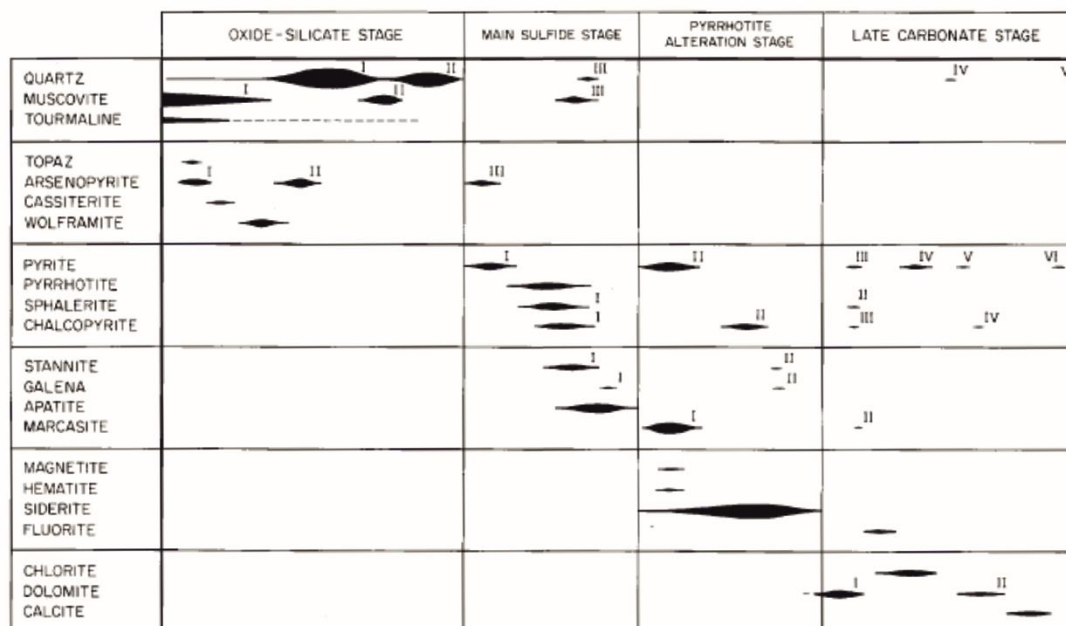


Figura II.7 – Quadro paragenético estabelecido por Kelly & Rye (1979) para o depósito da Panasqueira. Os números romanos atribuídos a cada uma das fases minerais correspondem às diferentes gerações das mesmas.

No sector da Barroca Grande, D'Orey (1967) identificou ainda duas gerações de cassiterite: uma primária e outra secundária, resultante da alteração da estannite. Este trabalho é ainda manifestamente importante no que diz respeito à identificação e caracterização de associações minerais ricas em Ag e Sb, no sector de Vale de Ermida.

Wimmers (1985) contribuiu com um trabalho importante relativamente ao tema dos teores de prata nos concentrados de calcopirite, assinalando a presença de sulfossais de prata como a matildite, pavonite, canfieldite e Te-canfieldite no estágio principal dos sulfuretos.

Polya (1987) publicou um quadro paragenético para o depósito da Panasqueira semelhante ao estabelecido por Kelly & Rye (1979), não obstante: (i) identificar um hiato de deposição significativo entre os estádios MSS e o PAS; e (ii) assinalar diferenças quanto aos mecanismos de crescimento e estruturas onde ocorrem os diferentes estádios de deposição: crescimento sobre tensão em filões sub-horizontais para um estágio precoce da mineralização e parte do OSS; crescimento em espaço aberto em filões sub-horizontais para a restante parte do OSS e para o MSS; e crescimento em espaço aberto em filões sub-horizontais e sub-verticais para o PAS e o LCS. Em 1988, este mesmo autor realizou um estudo sobre as variações composicionais das volframites da Panasqueira, tendo concluído que o enriquecimento em Nb nas volframites depositadas nas proximidades das falhas subverticais N-S evidencia a circulação de fluidos tardios através destas estruturas, documentando um possível controlo da actividade hidrotermal associada a estas falhas de desligamento na génese da mineralização de W-Sn(-Cu).

Pinto (2014) considera dois períodos distintos de mineralização, uma vez que identificou uma segunda geração de cassiterite, em associação a siderite no preenchimento de uma falha N50°, resultante do envolvimento de fluidos posteriores aos estádios OSS I e MSS, mas contemporâneos do OSS II.

II.2.3. Falhas Principais

O Couto Mineiro da Panasqueira é caracterizado por uma grande quantidade de zonas de falha com orientação e preenchimento hidrotermal bem conhecidos. Existem duas grandes famílias de falhas

(Thadeu, 1951; Conde *et al.*, 1971), uma com orientação N-S e a outra com orientação variável entre NE-SW e ENE-WSW. Normalmente, as estruturas pertencentes a estas duas famílias são caracterizadas por um preenchimento carbonatado ou carbonatado-quartzoso, com algumas ocorrências de sulfuretos (Pinto, 2014).

Na família N-S enquadram-se as estruturas conhecidas como: Falha Principal, Falha 3W, Falha 1W, Falha Fonte das Lameiras e Falha do Vale das Freiras. A Falha da Cebola e a Falha 8E são, por sua vez, exemplos de estruturas da família com direcção NE-SW a ENE-WSW.

A Falha Principal, localizada na zona NW do Couto Mineiro, com direcção N12°W e inclinação entre 75° e 80° para W, apresentando preenchimento de xisto argiloso esmagado, argilas finas e brecha de falha.

A Falha 3W, com direcção N10°E e subvertical, apresenta preenchimento essencialmente argiloso.

A Falha 1W de direcção N10°W e subvertical é caracterizada por preenchimento semelhante à Falha Principal, tendo uma possança maior (até cerca de 2.5m).

A Falha Fonte das Lameiras, normalmente vertical, mas podendo inclinar 75° para E ou W, apresenta também preenchimento argiloso.

A Falha do Vale das Freiras, com direcção N12°W e vertical, apresenta caixa de falha com espessura média de 1 m.

A Falha da Cebola limita o sistema filoniano a NNW (uma vez que não se conhecem mineralizações de cassiterite e/ou volframite a NNW desta estrutura), atravessando a povoação de São Jorge da Beira. A faixa de deformação, marcada por preenchimento essencialmente argiloso, apresenta espessura variável entre 50 e 500 m estendendo-se entre 100 e 200km. Na realidade, trata-se de um sistema de falhas de desligamento esquerdo que afecta a SW as formações de idade ordovícica da Serra do Vidual, intersectando o desligamento de Manteigas – Unhais da Serra a NE (figura II.3).

A Falha 8E, intersectada nos trabalhos subterrâneos na Barroca Grande, consiste num conjunto de pequenos desligamentos esquerdos, verticais ou sub-verticais inclinando para NW. Estes acidentes encontram-se numa zona de esmagamento intenso e preenchimento argiloso, embora se reconheçam precipitados de carbonato e segmentos contendo brechas de xistos com galena. A espessura da caixa de falha varia entre 0.5 e 7 m, estendendo-se por *ca.* 10km; esta zona de falha é cortada pela Falha do Vale das Freiras.

Blattler (1985) defende que as falhas N-S são anteriores à mineralização uma vez que, na proximidade do *greisen*, estas apresentam “moscas” no seio do seu preenchimento argiloso e que a horizontalidade dos filões quartzosos se encontra preservada dentro das caixas de falha. Este autor defende ainda, que as estruturas desta família terão sido reactivadas durante a fase de mineralização. Por sua vez, Lourenço (2002) considera que a génese dos filões mineralizados é posterior, pelo menos, ao sistema de falhas de direcção N-S; e que estas falhas apresentam um período de actividade bastante longo, uma vez que existem evidências de serem anteriores ao metamorfismo de contacto, assim como também relações de corte que sugerem que sejam posteriores às falhas ENE-WSW.

II.2.4. Alteração Hidrotermal

A alteração hidrotermal das rochas encaixantes dos filões mineralizados expressa-se essencialmente por fenómenos de turmalinização, silicificação e moscovitização (Thadeu, 1951; Conde *et al.*, 1971; Kelly & Rye, 1979; Oosterom *et al.*, 1984). A intensidade da alteração é variável em função da permeabilidade

e composição da rocha encaixante e, possivelmente, em função da espessura do filão mineralizado adjacente (Oosterom *et al.*, 1984).

Este processo expressa-se mineralogicamente pela deposição de turmalina ao longo de uma faixa adjacente e paralela aos filões mineralizados, não ultrapassando 15 cm de espessura. Por vezes a turmalina é acompanhada por moscovite fina, quartzo e ainda algumas disseminações de apatite e raros sulfuretos (Kelly & Rye, 1979). A turmalina é o mineral mais abundante na zona proximal da cúpula granítica, enquanto nas zonas distais a moscovite fina e/ou quartzo tornam-se os minerais dominantes, sendo possível identificar uma zonação da alteração hidrotermal (Thadeu, 1951; Conde *et al.*, 1971).

De acordo com Thadeu (1951) a alteração hidrotermal relacionada com a intrusão da cúpula granítica e com os filões mineralizados apresenta enorme semelhança (turmalina, moscovite fina e quartzo), sendo em grande parte contemporânea e anterior ao preenchimento dos filões.

Na parte superior da cúpula granítica, a alteração hidrotermal manifesta-se através da greisenização (já referida anteriormente) caracterizada pela deposição de quartzo e moscovite fina (a substituírem os feldspatos), turmalina e ainda algumas disseminações de sulfuretos (arsenopirite, em particular) e topázio (Conde *et al.*, 1971). Nos domínios marginais da cúpula, existem ainda veios e filonetes de quartzo que “introduziram”, sob a forma de disseminações, novos minerais no *greisen*: esfalerite (marmatítica), pirite, arsenopirite, calcopirite e carbonato (Bloot & Wolf, 1953; Conde *et al.*, 1971).

III. Metodologias

III.1. Amostragem

Com o objectivo de amostrar fases minerais críticas em diferentes contextos texturais e associações minerais dominantes, foi realizada uma campanha de amostragem extensa que procurou representar os vários modos de ocorrência à escala da mina. Essa campanha, inicialmente empreendida por Romeu Vieira e Filipe Pinto, e na fase final acompanhada pelo signatário, decorreu desde final de Junho de 2014 até início de Junho de 2016, tendo sido colhidas um total de 203 amostras, incluindo uma amostra de sondagem de superfície e cinco amostras das escombreyas de Vale de Ermida e Panasqueira.

Tabela III.1 – Total de amostras colhidas de cada tipologia principal

Tipologias Principais	Amostras	Tipologias Principais	Amostras
Apatite	7	Moscovite	31
Arsenopirite	22	Pirrotite	18
Calcopirite	19	Topázio	18
Carbonatos	7	Turmalina	11
Cassiterite	23	Volframite	28
Esfalerite	16	<i>Greisen</i>	2
Fluorite	1	Total de amostras	203

Foram amostrados 12 grupos minerais diferentes (tabela III.1): apatite, arsenopirite, calcopirite, carbonato, cassiterite, esfalerite, fluorite, moscovite, pirrotite, topázio, turmalina, volframite e o *greisen*. O método de amostragem teve por base a localização espacial, uma vez que um dos objectivos passa pela caracterização da distribuição espacial da(s) variação(ões) composicional(ais) destas espécies minerais críticas.

Desta forma, a recolha de cada amostra foi feita tendo em conta a sua localização na mina (figura III.1), a fase dominante na zona do filão amostrado e a relação textural com as restantes fases minerais presentes.

A informação associada a cada amostra foi coligida numa base de dados, seguindo a seguinte ordem de registo: grupo mineral pertencente, número de amostra, abreviatura mineral, desmonte onde se deu a recolha, as coordenadas (x,y,z), possança do filão amostrado (em cm), associação mineral, número da foto tirada *in situ*, e data da colheita de amostra.

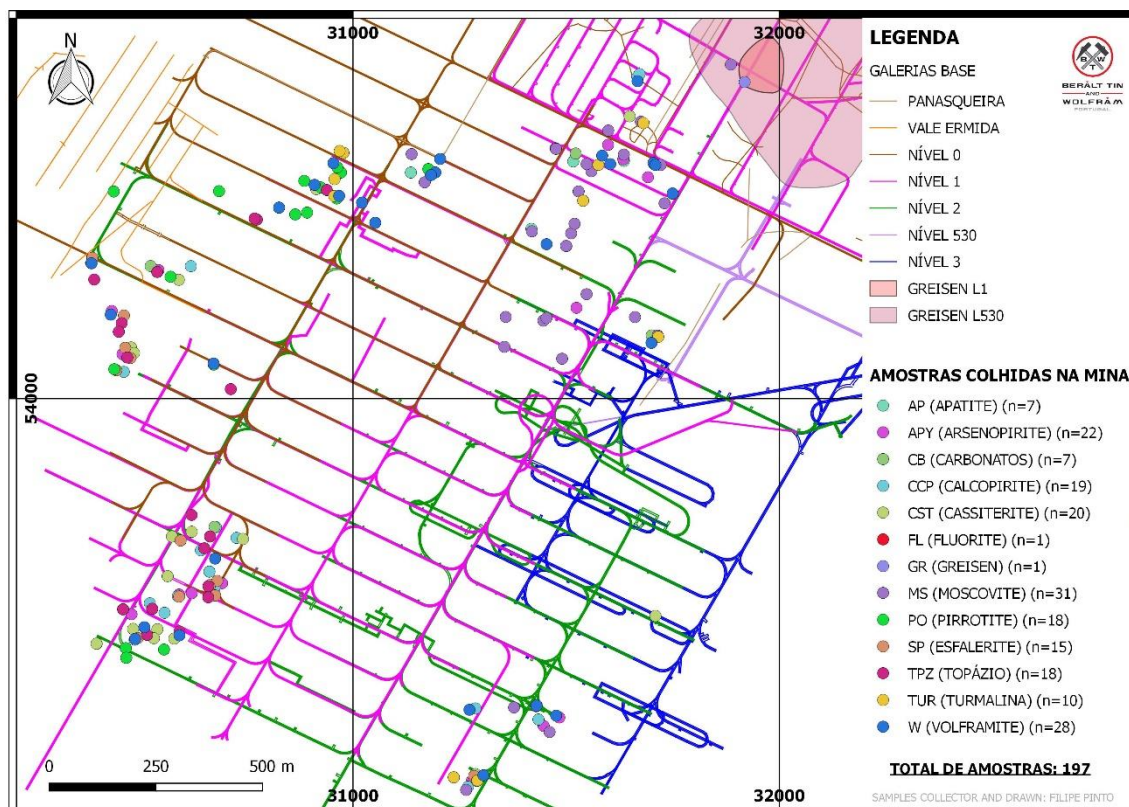


Figura III.1 – Mapa da campanha de amostragem subterrânea (cedido por Beral Tin & Wolfram, Portugal, S.A.)

III.2. Processamento Laboratorial

Após a caracterização macroscópica detalhada, registo fotográfico e corte das amostras, o processamento laboratorial consistiu na produção de lâminas delgadas polidas para estudo petrográfico posterior (microscopia de luz reflectida e transmitida), subsequentemente complementado com análises químicas pontuais obtidas com microsonda electrónica, em número suficiente para suportar estudos de química mineral estatisticamente representativos. Estes procedimentos foram realizados nas instalações do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Assim sendo, as metodologias desta etapa seguiram a seguinte ordem: corte das 203 amostras, em serra diamantada, com a produção de taliscas. Após a obtenção das taliscas, colou-se a superfície de interesse num vidro despolido e procedeu-se a um novo corte em cada amostra, com uma serra diamantada de precisão, para que cada uma ficasse com uma espessura de 0.5mm. Por fim, cada amostra seguiu para a fase de desgaste e polimento, alcançando-se uma espessura final de 30µm. Dado que algumas amostras apresentavam texturas de interesse em mais do que uma superfície, de um total de 203 amostras de mão foram produzidas 210 lâminas polidas.

III.3. Caracterização Mineralógica

Inicialmente, realizou-se a descrição e caracterização mineralógica macroscópica das 203 amostras, com o intuito de se obter uma primeira aproximação da sequência de deposição das principais fases minerais do depósito. Após produção das lâminas, iniciou-se o estudo petrográfico e a caracterização mineralógica detalhada das amostras representativas de carbonatos e sulfuretos (um total de 82 amostras). Esse estudo mineralógico de detalhe teve como principal objectivo a identificação e caracterização dos arranjos texturais hospedeiros dos diferentes tipos de sulfuretos, sulfossais e carbonatos e consequente caracterização das várias etapas de deposição destas fases minerais, suportando uma sequência cronológica relativa tanto quanto possível representativa do sistema mineralizante da Panasqueira.

III.4. Estudo de Química Mineral

Das 84 lâminas de fases minerais de interesse, foram escolhidas 28 representativas dos estádios de deposição do sistema mineralizante e dos sectores amostrados, para o estudo de química mineral subsequente. Este estudo foi realizado no Laboratório de Microsonda Electrónica do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, fazendo uso do equipamento JEOL JXA 8200. O modelo inclui um espectrómetro de dispersão de energia (EDS), quatro espectrómetros de dispersão de comprimento de onda WDS, um detector de electrões secundários, um detector de electrões retrodifundidos e seis cristais analisadores (2LIF, LIFH, 2PET, PETH, TAP, LDE2).

As lâminas delgadas polidas foram revestidas com uma fina (20 nm) camada de carbono e as análises químicas pontuais foram realizadas sob as seguintes condições analíticas: diâmetro do feixe de 5µm, corrente de emissão de 2.5×10^{-8} A, potencial de aceleração igual a 15kV e 20s de tempos de contagem. Os padrões analíticos utilizados, assim como os limites de detecção para cada grupo mineral encontram-se, respectivamente, no Anexo 1 e Anexo 2.

O estudo de química mineral procurou entender as variações significativas na composição química, a nível dos elementos traço e menores, associadas às diferentes gerações de deposição de sulfuretos, sulfossais e carbonatos, e/ou associadas aos sectores amostrais, podendo corresponder a contribuições metalíferas locais distintas. Desta forma, a química mineral permitiu aprimorar o detalhe na caracterização das amostras e do depósito, complementando também o estudo petrográfico prévio, relativamente à identificação de fases minerais.

IV. Caracterização Petrográfica

Dado o grande número de amostras resultantes da campanha de amostragem do fundo de mina (197) e para facilitar o seu estudo petrográfico, definiram-se 4 sectores amostrais (figura IV.1). Estes foram distinguidos com base na distribuição espacial das amostras, independentemente do nível em que foram colhidas. Tal foi efectuado com o intuito de compreender se os indicadores mineralógicos e texturais presentes são característicos de um sector particular ou se, por outro lado, são comuns e correlacionáveis entre sectores.

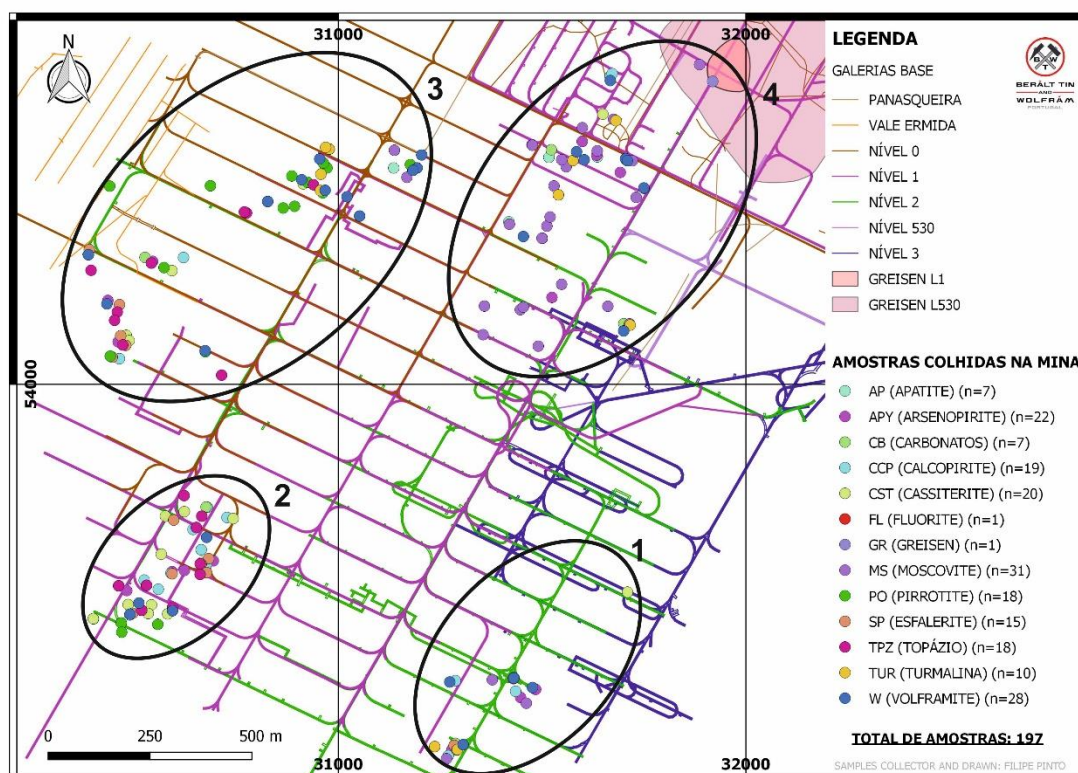


Figura IV.1 – Mapa da amostragem realizada na mina da Panasqueira, com os 4 sectores amostrais definidos (adaptado de mapa cedido por Beralit Tin & Wolfram, Portugal, S.A.).

Desta forma, foi realizada como primeira abordagem uma caracterização petrográfica, síntese das observações macro e microscópica de cada sector, culminando posteriormente na caracterização petrográfica geral dos sectores que apresentam indicadores mineralógicos e texturais idênticos. As etapas de deposição descritas foram denominadas por E.D., com a cronologia relativa a ser representada de A até D, sem que sejam obrigatoriamente correlacionáveis entre os diferentes sectores.

IV.1. Síntese das observações macroscópicas

Sector 1

As observações macroscópicas das amostras colhidas no sector 1, localizado na zona SE da mina da Panasqueira, sugerem que o essencial da deposição se processa em 3 grandes etapas (figura IV.2). A primeira (E.D. A) corresponde ao episódio principal de deposição de silicatos, sendo caracterizada pela existência de salbandas micáceas finas Ia e ausência de salbandas de topázio. Por vezes, quando os filões apresentam salbanda micácea, existe turmalinização I nos encostos, embora neste sector tal processo seja pouco expressivo.

O topázio Ia encontra-se intercrescido com moscovite Ia, mas nunca forma salbandas próprias. Em simultâneo com o topázio, observam-se ainda disseminações de arsenopirite Ia na salbanda micácea, sendo esta a fase sulfuretada mais precoce. Posteriormente à formação da salbanda dá-se a deposição de quartzo Ia, inicialmente contemporâneo de topázio Ib e volframite I, apresentando ainda disseminações de arsenopirite Ib, pirite I e calcopirite I. Esta é interrompida e intersectada por um episódio de fracturação incipiente, preenchida por agregados finos de moscovite Ib, depositando-se mais tarde, ainda nesta etapa, uma nova geração de quartzo Ib.

O início da segunda etapa de deposição (E.D. B) corresponde a um episódio de fracturação e reabertura dos filões, concorrendo para a precipitação abundante de fases minerais sulfuretadas. Ocorre inicialmente arsenopirite maciça II, sendo mais tarde acompanhada por pirite II, calcopirite II e, por fim, esfalerite I. A fase final desta importante deposição de sulfuretos, posteriormente à arsenopirite, é marcada pelo desenvolvimento de volframite II, apatite I e cassiterite I, seguida de um episódio de fracturação com preenchimento de moscovite II (em agregados cristalinos finos) e topázio II. Numa fase tardia, síncronos à moscovite II e topázio II, mas com um tempo de deposição mais curto, ocorrem quartzo euédrico II e turmalina II.

Após a segunda etapa, um novo episódio de reabertura dos filões marca a transição para a terceira etapa de deposição (E.D. C), dominada pela precipitação de carbonatos. Inicialmente ocorre siderite I e dolomite I, em equilíbrio com a deposição de cassiterite II, que apresenta um tempo de deposição menor que as duas fases carbonatadas. Posteriormente verifica-se a deposição de esfalerite II, ainda em equilíbrio com carbonatos e, por fim, a deposição de moscovite III, disposta em roseta e a preencher interstícios existentes entre as restantes fases minerais.

	E.D. A	E.D. B	E.D. C
Quartzo	Ia Ib		II
Moscovite	Ia Ib		II III
Topázio	Ia Ib		II
Turmalina	I		II
Apatite		I	
Volframite	I	II	
Cassiterite		I	II
Arsenopirite	Ia Ib	II	
Pirite	I	II	
Pirrotite			
Esfalerite		I	II
Calcopirite	I	II	
Galena			
Calcite			
Siderite			I
Dolomite			I

Figura IV.2 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 1.

Sector 2

De forma geral, o sector 2, localizado na zona SW da mina, é caracterizado por 4 etapas de deposição principais (figura IV.3). A primeira (E.D. A) compreende a deposição principal de silicatos, havendo a formação de salbandas de topázio Ia bem desenvolvidas, por vezes precedidas por uma salbanda micácea Ia fina, precoce e intercrescida com topázio (entre a salbanda de topázio e o encaixante). Neste sector, a turmalinização I dos bordos tem maior expressão, e a salbanda apresenta disseminações de cassiterite I e sulfuretos, como é o caso de arsenopirite Ia, pirite Ia, esfalerite I e calcopirite Ia. A volframite I

ocorre inicialmente com a salbanda de topázio, mas apresenta um tempo de deposição mais prolongado, chegando a ser contemporânea da precipitação de quartzo Ia. Nos momentos iniciais da sua deposição, o quartzo Ia é síncrono de topázio Ib, e apresenta disseminações de arsenopirite Ib, pirite Ib e calcopirite Ib. Após a deposição do quartzo Ia segue-se um evento de fracturação incipiente, assinalado pelo crescimento de agregados microcristalinos de moscovite Ib, seguido de nova precipitação de quartzo Ib.

A segunda etapa de deposição (E.D. B) sucede um episódio de reabertura dos filões, e corresponde à etapa principal de precipitação de sulfuretos. Inicialmente ocorre arsenopirite II, sendo mais tarde acompanhada por pirite II, pirrotite I, esfalerite II e calcopirite II que, por sua vez, apresentam um período de deposição mais extenso. No final da deposição da arsenopirite II, mas ainda em equilíbrio com as restantes fases minerais, ocorrem volframite II e fluorite I, e a suceder as fases sulfuretadas, cassiterite II.

Posteriormente, existe um episódio de fracturação com preenchimento de moscovite em agregados cristalinos II e topázio II, e uma nova fase de deposição de quartzo II. Segue-se novo episódio de fracturação principal e consequente reabertura dos filões, assinalando o início da terceira etapa de deposição (E.D. C). Esta é caracterizada pela deposição abundante de fases carbonatadas, havendo a precipitação de siderite I e dolomite I, inicialmente síncronas com cassiterite II. Após a precipitação da cassiterite II ocorre: pirite IIIa e esfalerite II, contemporâneas dos carbonatos; e, após a precipitação dos carbonatos, pirite euédrica, a cobrir as restantes fases minerais IIIb, assim como moscovite fina (III) disposta em rosetas a preencher interstícios existentes, assinalando o final da terceira etapa de deposição do sector 2. A quarta etapa de deposição (E.D. D) restringe-se ao preenchimento de falhas ENE-WSW. Este último consiste em siderite maciça II, inicialmente síncrona de galena I, pirite IV, esfalerite IV e cassiterite IV, mas com um tempo de precipitação mais extenso, acabando por envolver as restantes fases minerais.

	E.D. A	E.D. B	E.D. C	E.D. D
Quartzo Ia Ib II		
Moscovite	Ia Ib II III	
Topázio Ia Ib II		
Turmalina	I			
Apatite				
Volframite I II		
Cassiterite I II III IV
Arsenopirite Ia Ib II		
Pirite Ia Ib II IIIa IIIb IV
Pirrotite	 I		
Esfalerite I II III IV
Calcopirite Ia Ib II		
Galena			 I
Calcite				
Siderite		 I II
Dolomite		 I	
Fluorite	 I		

Figura IV.3 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 2.

Sector 3

O sector 3, localizado na zona NW da mina, compreende 3 etapas de deposição principais (figura IV.4). A primeira etapa de deposição (E.D. A) inicia-se com a formação de salbandas grosseiras de topázio Ia ou de moscovite Ia. É de salientar a predominância das salbandas de topázio em relação às de moscovite, e que a turmalinização dos bordos (turmalina I) é mais intensa no caso das salbandas de topázio.

Os dois tipos de salbanda apresentam disseminações de sulfuretos, como arsenopirite Ia, pirite Ia e calcopirite Ia, mas só no caso das salbandas de topázio é que se observam disseminações de cassiterite I e de esfalerite I. A volframite I, por sua vez, ocorre inicialmente em simultâneo com o final da formação das salbandas, prolongando-se até à fase inicial da deposição de quartzo Ia, juntamente com topázio Ib e disseminações de arsenopirite Ib, pirite Ib e calcopirite Ib. Posteriormente, regista-se a interrupção da precipitação do quartzo e um episódio de fracturação pouco expressivo, caracterizado pelo crescimento de moscovite em agregados microcristalinos Ib, e nova deposição de quartzo Ib.

A transição da primeira para a segunda etapa de deposição (E.D. B) é assinalada por um episódio de reabertura dos filões. Esta etapa corresponde ao episódio principal de deposição de sulfuretos, em que a arsenopirite II é a fase sulfuretada inicial, sendo mais tarde acompanhada por pirite II, pirrotite I, esfalerite II e ainda calcopirite II, com um período de deposição mais prolongado. A volframite II e a apatite I surgem depois da arsenopirite, ainda em equilíbrio com as restantes fases sulfuretadas. A cassiterite II ocorre após as fases sulfuretadas e encontra-se em equilíbrio com a fase inicial da precipitação de moscovite em agregados cristalinos II e topázio II, em fracturas. Posteriormente à cassiterite II, mas ainda contemporâneos destas duas fases minerais, desenvolvem-se turmalina II e quartzo II. A transição da segunda para a terceira etapa de deposição (E.D. C) é caracterizada por um episódio de nova fracturação e reabertura dos filões. Esta etapa corresponde à formação principal de fases carbonatadas e inicia-se com a precipitação de siderite I e dolomite I. Após a deposição destes carbonatos, desenvolve-se pirite, fina e euédrica, disposta sobre as restantes fases minerais III e moscovite fina em rosetas a preencher interstícios restantes III.

	E.D. A	E.D. B	E.D. C
Quartzo	Ia Ib	II	
Moscovite	Ia Ib	II	III
Topázio	Ia Ib	II	
Turmalina	I	II	
Apatite		I	
Volframite	I	II	
Cassiterite	I	II	
Arsenopirite	Ia Ib	II	
Pirite	Ia Ib	II	III
Pirrotite		I	
Esfalerite	I	II	
Calcopirite	Ia Ib	II	
Galena			
Calcite			
Siderite			I
Dolomite			I

Figura IV.4 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 3.

Sector 4

O sector 4, na zona NE da mina, é caracterizado por 3 grandes etapas de deposição (figura IV.5). A primeira etapa (E.D. A) é dominada por silicatos e caracterizada pelo desenvolvimento de salbandas micáceas grosseiras Ia e ausência de salbandas de topázio. A turmalinização dos bordos (turmalina I), quando existente, aparenta ser mais intensa quanto maior a espessura da salbanda.

Neste sector, a primeira fase de topázio Ia desenvolve intercrescimentos com a moscovite da salbanda micácea. A salbanda micácea apresenta ainda disseminações de arsenopirite Ia, pirite Ia e, raramente, esfalerite I. A volframite I ocorre na fase final da formação da salbanda micácea, prolongando-se até à

fase inicial da deposição do quartzo Ia. Nesta existe ainda topázio Ib contemporâneo do quartzo e disseminações de arsenopirite Ib, pirite Ib e calcopirite I. O quartzo apresenta um tempo de deposição longo, seguindo-se um episódio de fracturação incipiente com preenchimento de moscovite em agregados cristalinos finos Ib, e nova deposição de quartzo Ib.

Dá-se um episódio de reabertura dos filões e inicia-se a segunda etapa de deposição (E.D. B), sendo esta dominada pela precipitação de sulfuretos. Inicialmente há deposição de arsenopirite maciça II, sendo depois acompanhada por pirite II, calcopirite II e esfalerite II. Após a precipitação da arsenopirite II, inicia-se a deposição de volframite II e apatite I, ainda em simultâneo com a deposição das restantes fases sulfuretadas, e cassiterite I. Posteriormente, existe um episódio de fracturação incipiente com preenchimento de moscovite II, em agregados cristalinos finos, e topázio II, contemporâneos de quartzo II e turmalina II, sendo a turmalina a fase mineral com o tempo de deposição mais curto.

No fim da E.D. B, existe um episódio principal de fracturação que leva a uma nova reabertura dos filões, assinalando o início da precipitação principal de carbonatos que caracteriza a terceira etapa de deposição (E.D. C). Na fase inicial da deposição de siderite I e dolomite I, ocorre cassiterite II com um tempo de deposição mais curto, e posteriormente às fases carbonatadas, ocorre gesso I e pirite III a cobrir as restantes fases minerais.

	E.D. A	E.D. B	E.D. C
Quartzo	Ia Ib		II
Moscovite	Ia Ib		II
Topázio	Ia Ib		II
Turmalina	I		II
Apatite		...I	
Volframite	— I	II	
Cassiterite		I	
Arsenopirite	Ia Ib	II	
Pirite	Ia Ib	II	III
Pirrotite			
Esfalerite	...I	II	
Calcopirite	— I	II	
Galena			
Calcite			
Siderite			I
Dolomite			I
Gesso			...I

Figura IV.5 – Quadro paragenético que ilustra a sequência de deposição característica do sector 4.

Tendo em conta os indicadores mineralógicos e texturais semelhantes identificados nos diferentes sectores, é possível agrupá-los em dois grandes grupos. Um deles, na zona E da mina, compreendendo os sectores 1 e 4, e o outro, na zona W da mina, constituído pelos sectores 2 e 3. As sequências de deposição destes dois grupos podem ser representadas por dois quadros paragenéticos distintos, evidenciando a existência de variações locais da evolução metalogenética do sistema.

O grupo da zona E (figura IV.6) é caracterizado, genericamente, pela existência de salbandas micáceas e ausência de salbandas de topázio. Por sua vez, o grupo da zona W (figura IV.7) é caracterizado por um predomínio de salbandas de topázio face às salbandas micáceas. Trata-se também de uma zona mineralogicamente enriquecida, uma vez que compreende uma maior recorrência de deposição de fases minerais, para além da presença de pirrotite, inexistente no grupo de sectores da zona este. Nesta zona,

foram ainda colhidas amostras de uma quarta etapa de deposição, tardia relativamente à formação do depósito, que consiste no preenchimento das falhas ENE-WSW.

	E.D. A	E.D. B	E.D. C
Quartzo	Ia Ib	II	
Moscovite	Ia Ib	II	III
Topázio	Ia Ib	II	
Turmalina	I	II	
Apatite		...I	
Volframite	I	II	
Cassiterite		I	II
Arsenopirite	Ia Ib	II	
Pirite	Ia Ib	II	III
Pirrotite			
Esfalerite	...I	II	II
Calcopirite	I	II	
Galena			
Calcite			
Siderite			I
Dolomite			I
Gesso			...I

Figura IV.6 – Quadro paragenético geral da zona este da mina da Panasqueira.

	E.D. A	E.D. B	E.D. C	E.D. D
Quartzo	Ia Ib	II		
Moscovite	Ia Ib	II	III	
Topázio	Ia Ib	II		
Turmalina	I			
Apatite				
Volframite	I	II		
Cassiterite	I Ib	II	III	IV
Arsenopirite	Ia Ib	II		
Pirite	Ia Ib	II	IIIa...IIIb	IV
Pirrotite		I		
Esfalerite	I	II	III	
Calcopirite	Ia Ib	II		
Galena				I
Calcite				
Siderite			I	II
Dolomite			I	
Fluorite		...I		

Figura IV.7 – Quadro paragenético geral da zona oeste da mina da Panasqueira.

IV.2. Síntese das observações microscópicas

Como referido anteriormente, o presente estudo incide sobretudo nas amostras de sulfuretos e carbonatos colhidas na campanha de amostragem. Desta forma, o primeiro estágio de deposição (constituído essencialmente por óxidos e silicatos) foi pouco detalhado à escala microscópica. Foi possível verificar que, microscopicamente, a sequência de deposição é comum a todos os sectores amostrais (havendo apenas diferenças na abundância relativa das fases minerais), resultando como síntese do estudo petrográfico das 84 lâminas (81 amostras da mina da Panasqueira e 1 amostra de escombreira de Vale de Ermida) um quadro paragenético geral (figura IV.12). Este é composto por 5 etapas de deposição, compilando a informação obtida à escala macro e microscópica dos diferentes sectores.

Antecedendo a génese do depósito mineral, ocorre a deposição de turmalina 0 e quartzo 0. Esta geração de turmalina desenvolve arranjos texturais orientados coplanares de S1, sendo claramente cortada pelas discontinuidades que correspondem aos encostos dos veios mineralizados. Por sua vez, o quartzo 0 intersecta a turmalina 0 e encontra-se confinado aos encostos de alguns veios, sendo cortado tanto pelas salbandas de moscovite Ia como pelas salbandas de topázio Ia. Assim sendo, é possível afirmar que a formação destas duas fases minerais é anterior à abertura e desenvolvimento do sistema filoniano.

A primeira etapa de deposição (E.D. A – figura IV.8) inicia-se após um episódio de aumento de permeabilidade por pressão de fluidos, manifestada através de fracturação e abertura de filonetes e/ou filões. Como referido anteriormente, esta etapa foi pouco aprofundada à escala microscópica, tendo sido acrescentada pouca informação na sequência de deposição. Trata-se de um estágio dominado pela precipitação fases óxidas e silicatadas, onde se desenvolvem as salbandas micáceas (moscovite Ia) e/ou salbandas de topázio (topázio Ia), e se deposita a turmalina Ia (I nas observações macroscópicas) em agregados cristalinos grosseiros e sub-euédricos, confinados aos domínios dos bordos dos filões como resultado da turmalinização dos encostos (figura IV.8 – A, B, C, D, E, I e J). É de salientar que, mesmo na presença de salbandas de topázio, o estudo microscópico permitiu entender que ocorre sempre moscovite Ia a preceder o seu desenvolvimento, e que para além de ambas possuírem disseminações de sulfuretos (descritos no estudo macroscópico), por vezes a salbanda micácea apresenta intercrescimentos de apatite I. Foi ainda identificada siderite Ia, a preencher interstícios na moscovite Ia e/ou incluída em topázio Ia, sob a forma de relíquias corroídas (figura IV.8 – F). Uma vez que apenas se observou rútilo I numa lâmina, incluso em arsenopirite II, especula-se que a sua deposição ocorra durante a formação de ambas as salbandas, juntamente com as restantes fases óxidas e antecedendo a volframite I, sendo esta caracterizada por baixas concentrações em TiO_2 .

Após o desenvolvimento das salbandas ocorre topázio Ib, já descrito e identificado no estudo macroscópico, seguindo-se a deposição de moscovite Ib, em agregados finos e sem qualquer orientação (figura IV.8 – F). Uma vez que esta geração de moscovite foi identificada ao microscópio (Ib), a moscovite Ib anteriormente descrita em amostra de mão, passou a receber a denominação Ic. Posteriormente ao essencial da deposição do topázio Ib, e antes da moscovite Ib ocorre a turmalina Ib, acicular e condicionada por microfissuras, sendo caracterizada por núcleos esverdeados e bordos amarelos esverdeados. Segue-se a deposição de siderite Ib, a bordejar os sulfuretos disseminados nas salbandas e rodeada pela moscovite Ic (figura IV.8 – G e H). Também anterior à moscovite Ic, mas tardia relativamente à siderite Ib, existe escassa turmalina Ic condicionada por microfissuras e que se distingue das anteriores devido ao seu pleocroísmo, que varia de incolor a verde pálido.

Após novo episódio de fracturação principal e reabertura dos filões, inicia-se a segunda etapa de deposição (E.D. B – figura IV.9). As observações microscópicas permitiram não só que as relações texturais entre os diferentes sulfuretos se tornassem claras, como também a identificação de fases sulfuretadas que não são distinguíveis em amostra de mão. A esta escala a pirrotite, uma das fases minerais cuja ocorrência permitia a distinção entre sectores, é comum nos quatro sectores de amostragem. Embora assim seja, a pirrotite ocorre com maior abundância nos sectores 2 e 3 (onde é distinguível à escala macroscópica), enquanto nos sectores 1 e 4 ocorre muitas vezes apenas sob a forma de exsoluções em calcopirite e esfalerite. A E.D. B é caracterizada pela deposição abundante de sulfuretos, iniciando-se com a deposição de loellingite I, mais tarde acompanhada por Bi^0 Ia (figura IV.9 – A). Posteriormente dá-se a deposição de arsenopirite II, que envolve a loellingite I e o Bi^0 Ia, e pirite IIa. Tanto a arsenopirite II como a pirite IIa possuem exsoluções de Bi^0 Ib e são localmente fracturadas (figura IV.9 – B e C). Estas fracturas são preenchidas por calcopirite II, pirrotite I, pirite IIb, estanite I e esfalerite II (com exsoluções de calcopirite II, estanite II e pirrotite II), esta última acabando por envolver os sulfuretos anteriores (figura IV.9 – C, D e F a L). No seio destas fases sulfuretadas ocorrem,

por vezes, intercrescimentos finos de Bi^0 Ic, bismutinite I, matildite I, canfieldite I e galena I (figura IV.9 – D, E, F, G e H).

Segue-se um episódio de fracturação heterogénea, sem abertura de filões aparente, e inicia-se a terceira etapa de deposição (E.D. C – figura IV.10). Apenas foi possível distinguir esta etapa da E.D. B através do estudo microscópico. Estas fracturas são inicialmente preenchidas por topázio II, seguindo-se um evento de fracturação local com preenchimento de moscovite II. Ao longo da precipitação da moscovite II depositam-se primeiro: fluorite I, fosfatos e óxidos como apatite II, goyazite I, volframite II e cassiterite II (figura IV.10 – A a E); e de seguida: as fases sulfuretadas sob a forma de disseminações, como é o caso de arsenopirite III, pirite III, esfalerite III e calcopirite III. Observa-se ainda a existência de intercrescimentos entre molibdenite I e a moscovite II (figura IV.10 – F a I). Segue-se nova fracturação local e inicia-se o episódio de alteração da pirrotite, assinalada pela precipitação de marcassite (I), magnetite (I), siderite (II) e pirite (III) (figura IV.10 – J e K). A marcassite (I) é a primeira fase mineral a depositar, apresentando texturas gráficas com magnetite (I) e siderite (II), acabando por serem envolvidas pela pirite (III), que prolonga a sua deposição desde o final da precipitação da moscovite (III). Após nova fracturação local, dá-se a precipitação de estanita (III), e esfalerite (III) com exsoluções de pirrotite (II), calcopirite (III) e estanita (III). Após a deposição da estanita, ainda em equilíbrio com a esfalerite, deposita-se calcopirite associada a intercrescimentos¹ de Bi^0 II, bismutinite II, matildite II, canfieldite II, pavonite I, ikunolite I, benjaminite I e galena II (figura IV.10 – L a Q). Estas espécies sulfuretadas são acompanhadas pela precipitação, menos abundante, de siderite II.

A quarta etapa de deposição (E.D. D – figura IV.11 – A a D e F a H) ocorre após novo momento de aumento de permeabilidade por fracturação e reabertura de filões. É caracterizada pela ocorrência de três episódios de fracturação local e pela precipitação abundante de carbonatos, iniciando-se com a continuação da precipitação de siderite II, acompanhada por clorite radial (figura IV.11 – B). Esta associação mineral encontra-se preferencialmente em fracturas que intersectam topázio II. Posteriormente ocorre deposição de dolomite Ia euédrica, inicialmente síncrona de quartzo III, e apresentando disseminações de pirite IVa e calcopirite IVa (figura IV.11 – A, C e F). O desenvolvimento da dolomite Ia é contemporâneo da progressão de orlas de reacção afectando a arsenopirite II e conduzindo à formação de gersdorffite I (figura IV.11 – G). Segue-se a precipitação de dolomite maciça Ib, sem quaisquer disseminações de sulfuretos, corroendo por vezes a geração anterior (figura IV.11 – F); e, posteriormente, de calcite I, sendo esta a última fase carbonatada da E.D. D (figura IV.11 – H).

Por fim, a última etapa de deposição (Z.F. – figura IV.11 – E, I e J), tardia relativamente aos episódios de preenchimento dos filões sub-horizontais, encontra-se restrita às zonas de falha ENE-WSW. É caracterizada pela precipitação de siderite maciça IV, inicialmente síncrona de galena III, esfalerite IV e cassiterite III sob a forma de massas, apresentando ainda disseminações de pirite V (figura IV.11 – E e I). Após deposição dos sulfuretos e cassiterite III, prolonga-se a precipitação da siderite IV acompanhada por clorite III, sob a forma de agregados microcristalinos, cortando as restantes fases minerais (figura IV.11 – J).

¹ Foi também observado um sulfureto de prata não identificado ($4\text{Ag}:3\text{S}$), intercrescido com as restantes fases.

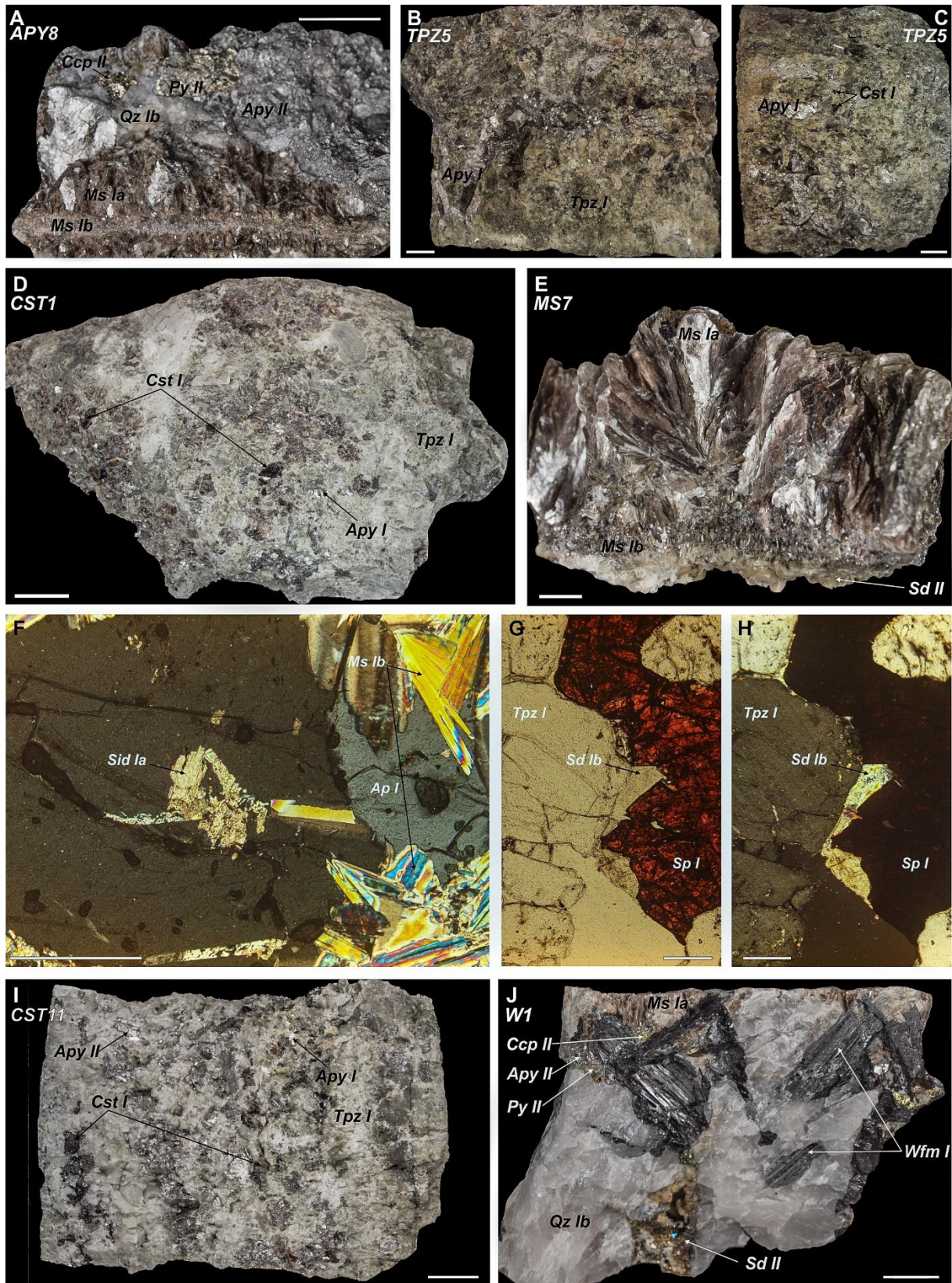


Figura IV.8 – Fotografias e fotomicrografias dos aspectos mineralógicos e texturais representativos do E.D.A., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 1 cm para as imagens A, B, C, D, E, I e J; 400 μm para as imagens G e H; e 200 μm para a imagem F. As imagens F e H correspondem a fotomicrográficas em luz transmitida com polaroides cruzados.

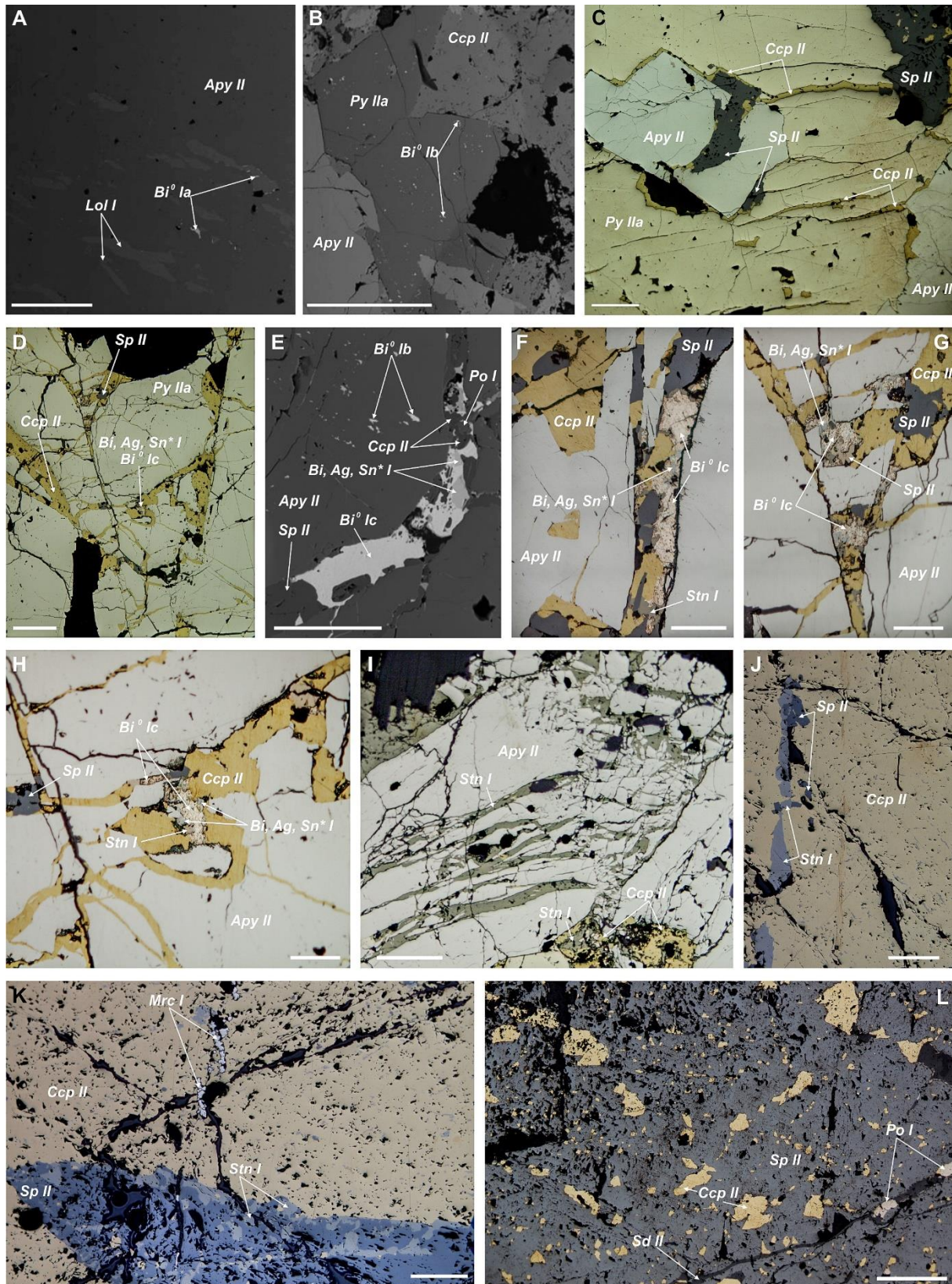


Figura IV.9 – Fotomicrografias e imagens composicionais dos aspectos mineralógicos e texturais representativos do E.D.B., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 1mm para a imagem A; 500 μ m para a imagem B; 400 μ m para as imagens C, D, I, J, K e L; 200 μ m para as imagens F, G e H; e 100 μ m para a imagem E.

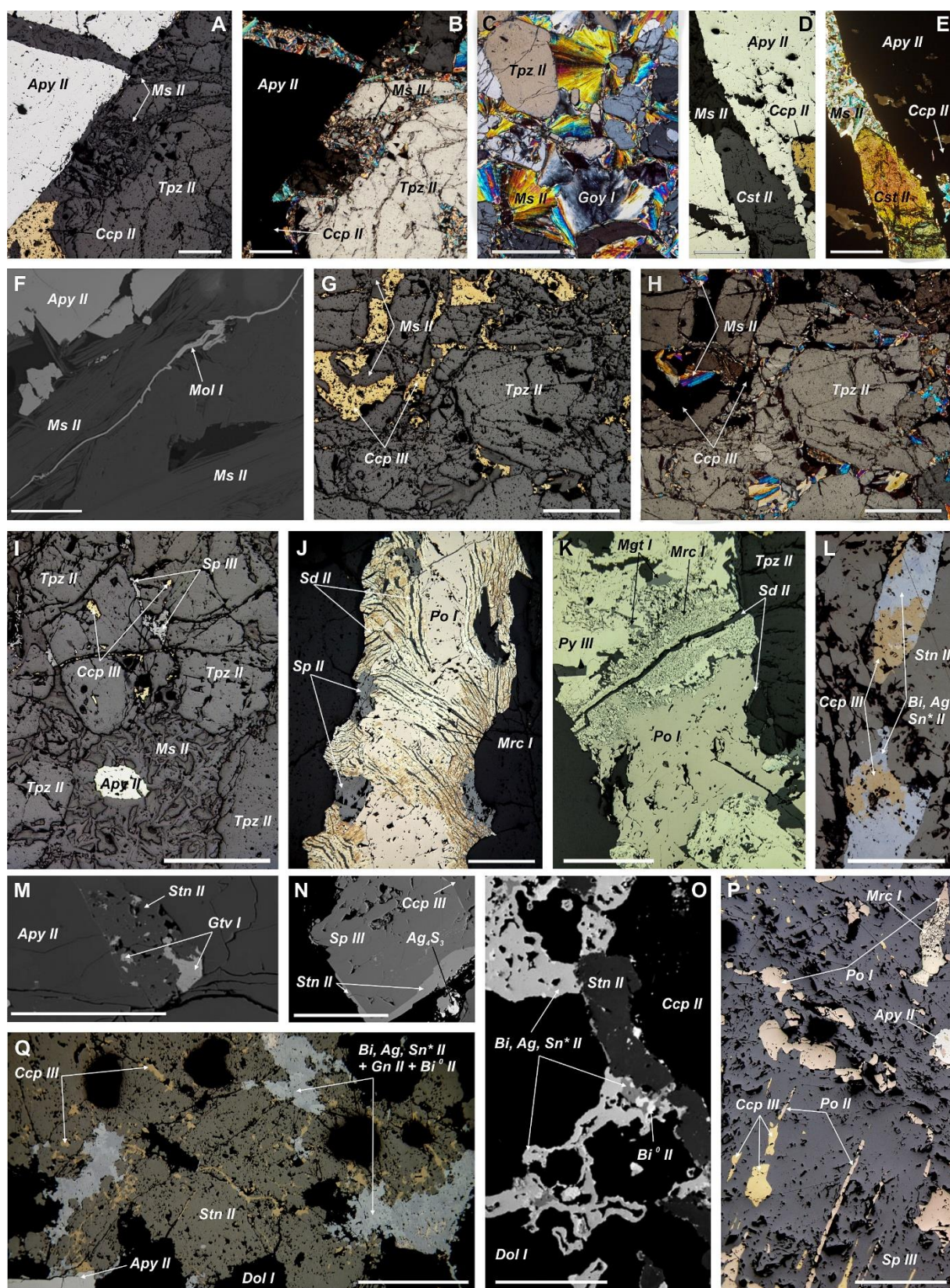


Figura IV.10 – Fotomicrografias e imagens composicionais dos aspectos mineralógicos e texturais representativos do E.D.C., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 400 μm para as imagens A, B, C, I, K, P e Q; 200 μm para as imagens D, E, G, H, J e L; e 100 μm para a imagem F, M, O e N. As imagens B, C, E e H correspondem a fotomicrografias em luz transmitida com os polaroides cruzados.

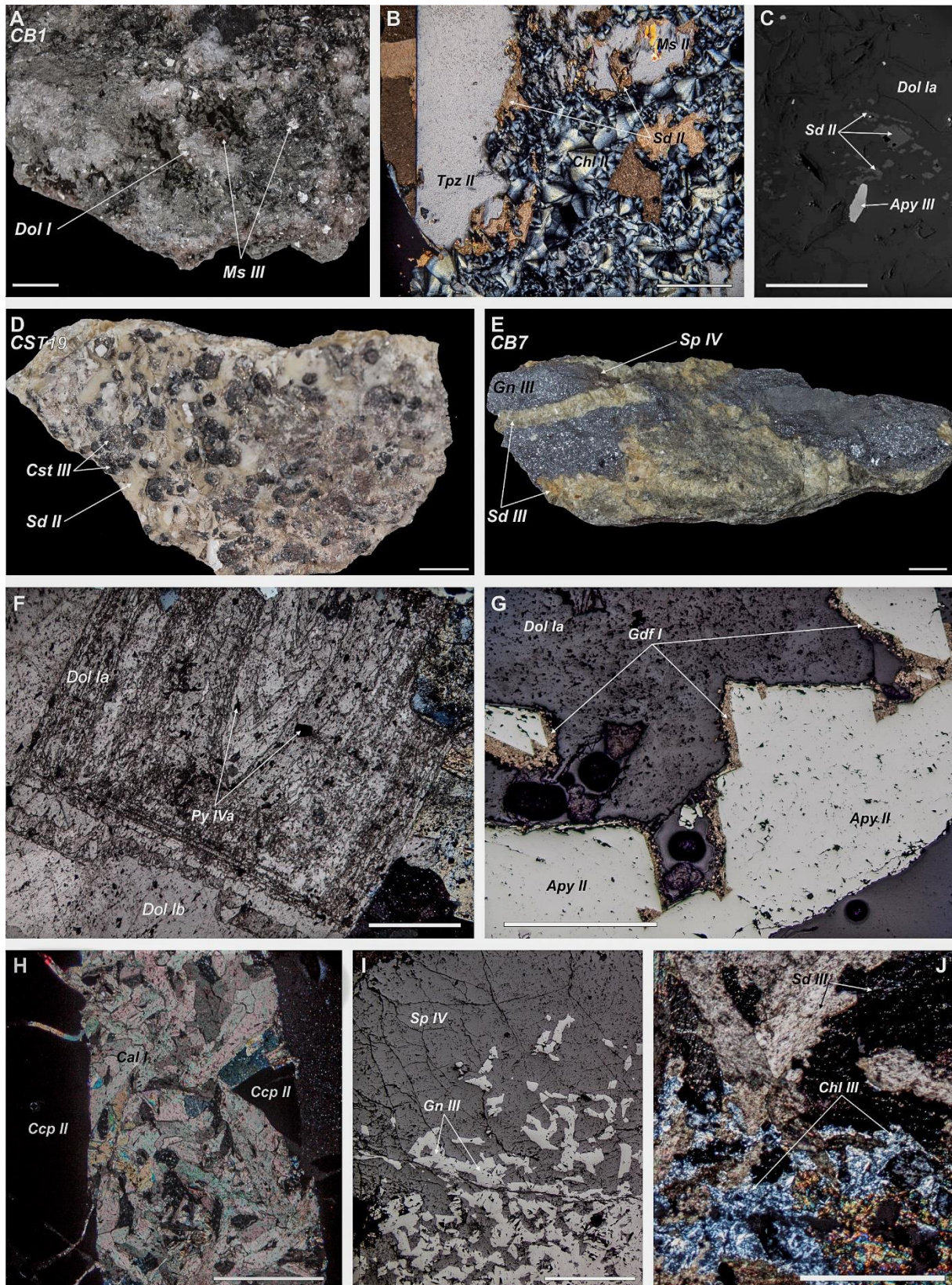
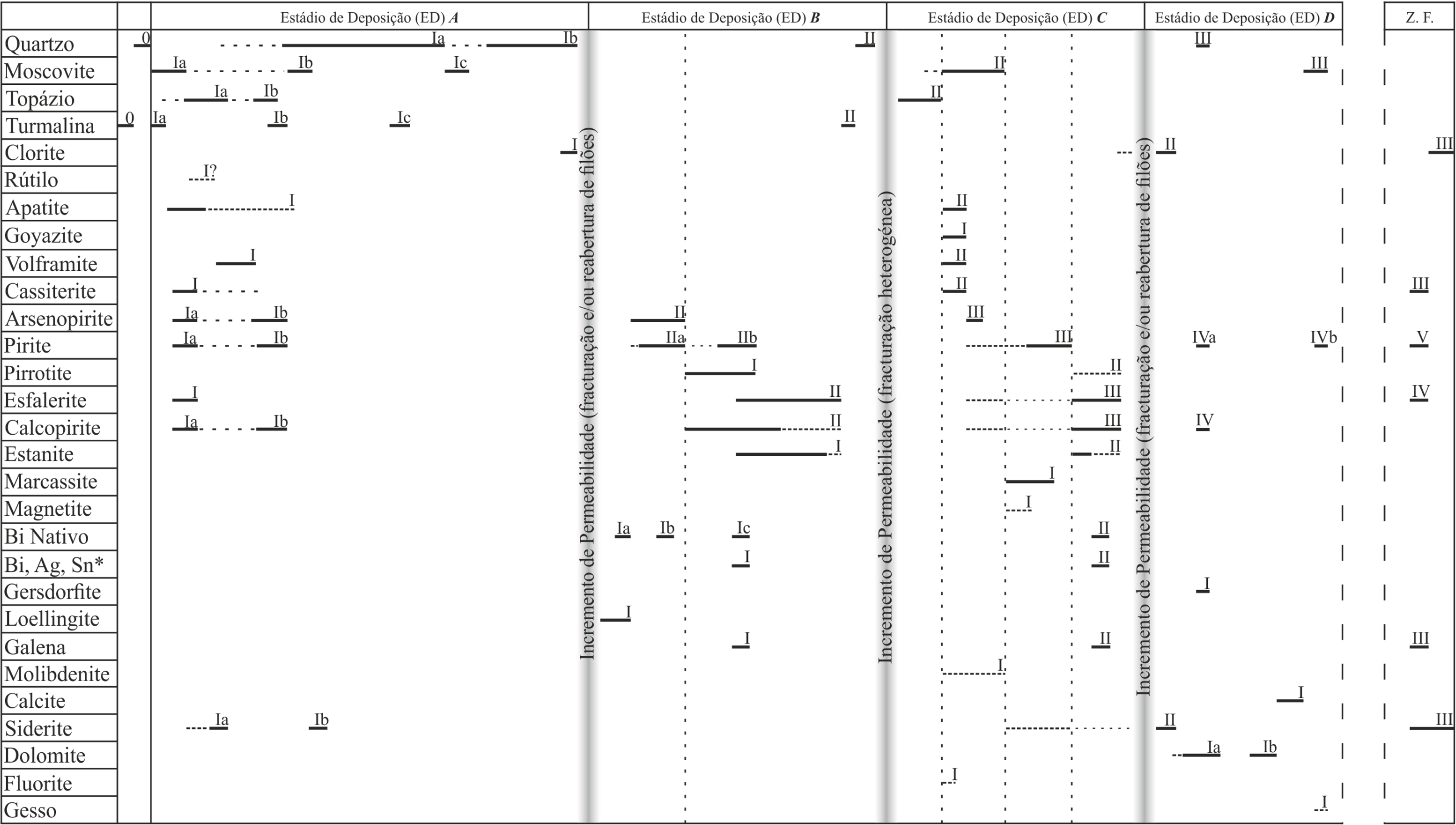


Figura IV.11 – Fotografias, fotomicrografias e imagens composicionais dos aspectos mineralógicos e texturais representativos dos E.D.D. e do estágio Z.F., descritos na síntese das observações macro e microscópicas. Escalas gráficas: 1cm para as imagens A, D e E; 400 μ m para as imagens B, F, G, H, I e J; 250 μ m para a imagem C. As imagens B, H e J correspondem a fotomicrografias em luz transmitida com polaroides cruzados.



* I - Bismutinite, matildite, canfieldite e pavonite
II - Bismutinite, matildite, canfieldite, benjaminite, ikunolite, gustavite e Ag₄S₃
- Evento de fracturação local; Z. F. - Zona de Falha

Figura IV.12 – Quadro Paragenético Geral da sequência de deposição do depósito da Panasqueira.

V. Química Mineral

O trabalho de química mineral teve como objectivo principal a caracterização das variações composicionais das fases minerais identificadas no estudo petrográfico, servindo também para o reconhecimento de fases não distinguíveis ao microscópio mercê da sua reduzida dimensão. No âmbito do presente trabalho foram analisadas 23 espécies minerais diferentes – 1 arseneto, 12 sulfuretos, 6 sulfossais, 1 liga metálica e 3 carbonatos – num total de 28 lâminas, representativas dos 4 sectores amostrados.

Os arsenetos ocorrem como fases acessórias na sequência de deposição, com significado na evolução do processo metalogenético. Desta forma, o estudo detalhado de química mineral destas fases foi também abordado, embora não constituísse um dos objectivos inicialmente traçados. Os sulfuretos e sulfossais analisados representam maioritariamente dois estádios de deposição principais – E.D.B. e E.D.C. – havendo poucas análises de gerações de deposição dos restantes. Foram identificados sulfuretos e sulfossais de Bi e Ag (9 espécies minerais) como fases acessórias, intercrescidos com os restantes sulfuretos, em dois tempos de deposição principais. O primeiro no estádio principal de deposição de sulfuretos (E.D.B.), após a precipitação da arsenopirite II e pirite II; e o segundo no seio de carbonatos, durante o final do estádio do rejuvenescimento magmático (E.D.C.). As fases carbonatadas analisadas ocorrem em dois estádios de deposição, o estádio principal de deposição de carbonatos (E.D.D.) e o estádio que corresponde ao preenchimento de falhas ENE-WSW (Z.F.).

É de salientar que a abordagem estatística foi aprofundada apenas nas gerações de deposição com número considerável de análises adquiridas (>15 análises pontuais), uma vez que são as que apresentam dados estatisticamente representativos. O estabelecimento de 15 análises como número mínimo aceitável para a representatividade estatística, prende-se com dois factos: (i) as fases minerais analisadas são tendencialmente homogéneas do ponto de vista da química mineral, para as diferentes gerações de deposição; e (ii) a tentativa de aproveitar os dados obtidos para espécies de Bi e Ag, que ocorrem sob a forma de intercrescimentos finos, sendo difícil a obtenção de análises pontuais devido à sua muito fina granularidade. No estudo estatístico das fases minerais com um número de dados representativos, foram utilizadas as concentrações medianas para caracterizá-las do ponto de vista da química mineral, uma vez que a grande maioria dos dados obtidos revelam distribuições assimétricas, significando que a média não é a medida de tendência central apropriada para descrevê-las.

As análises representativas de cada geração de deposição das fases minerais aqui apresentadas, e os seus constituintes menores e traço encontram-se compilados nos Anexos 3 e 4, respectivamente.

V.1. Arsenetos

V.1.1. Loellingite (FeAs₂)

A loellingite foi o único arseneto identificado no estudo petrográfico, antecedendo a deposição principal de sulfuretos durante o E.D. B. Obtiveram-se 41 análises pontuais, caracterizadas por concentrações medianas de 2.068 wt% em S, correspondendo ao único elemento maior incorporado na estrutura da loellingite e destacando-se dos restantes elementos (tabela V.1). Relativamente aos elementos traço, destacam-se o Co e Pb com concentrações medianas de 0.026 wt%, 0.021 wt%, respectivamente, seguidos de Ni, Mn, Au, In e Sb, por esta ordem de importância relativa (figura V.1).

Tabela V.1 – Estatística descritiva dos dados obtidos para a loellingite I, em wt% (n=41).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.005	0.000	0.008	0.000	0.031	0.000	0.000	0.010
S	2.056	2.068	0.375	1.112	2.828	1.798	2.068	2.361
As	68.999	68.938	0.433	67.981	70.036	68.765	68.938	69.300
Te	0.012	0.000	0.020	0.000	0.070	0.000	0.000	0.017
Bi	0.013	0.000	0.026	0.000	0.125	0.000	0.000	0.017
Sb	0.012	0.004	0.015	0.000	0.050	0.000	0.004	0.019
In	0.014	0.008	0.018	0.000	0.072	0.000	0.008	0.026
Fe	29.237	29.204	0.316	28.630	29.834	28.971	29.204	29.486
Pb	0.039	0.021	0.049	0.000	0.220	0.000	0.021	0.077
Sn	0.012	0.004	0.016	0.000	0.051	0.000	0.004	0.020
Cd	0.008	0.000	0.013	0.000	0.046	0.000	0.000	0.013
Zn	0.020	0.000	0.034	0.000	0.142	0.000	0.000	0.032
Ni	0.026	0.017	0.028	0.000	0.090	0.000	0.017	0.044
Co	0.028	0.026	0.018	0.000	0.062	0.011	0.026	0.043
Mn	0.016	0.015	0.016	0.000	0.060	0.000	0.015	0.026
Au	0.021	0.010	0.025	0.000	0.093	0.000	0.010	0.038
Ag	0.008	0.000	0.015	0.000	0.058	0.000	0.000	0.013

A projecção da distribuição das concentrações multi-elementares obtidas nas análises pontuais de loellingite I (figura V.1) revela que todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva, com excepção do Mn e do S para os quais a assimetria é negativa. Desta forma, a maioria das concentrações obtidas em todos os elementos é superior ao respectivo valor mediano de concentração, excepto no caso do Mn e S em que a maioria é inferior aos valores medianos. No caso dos elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção e padrões de distribuição assimétricos positivos, como o Zn (800 ppm), Mo (200 ppm), Ag (350 ppm), Cd (350 ppm) e Bi (700 ppm), devem ser descritos estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.1).

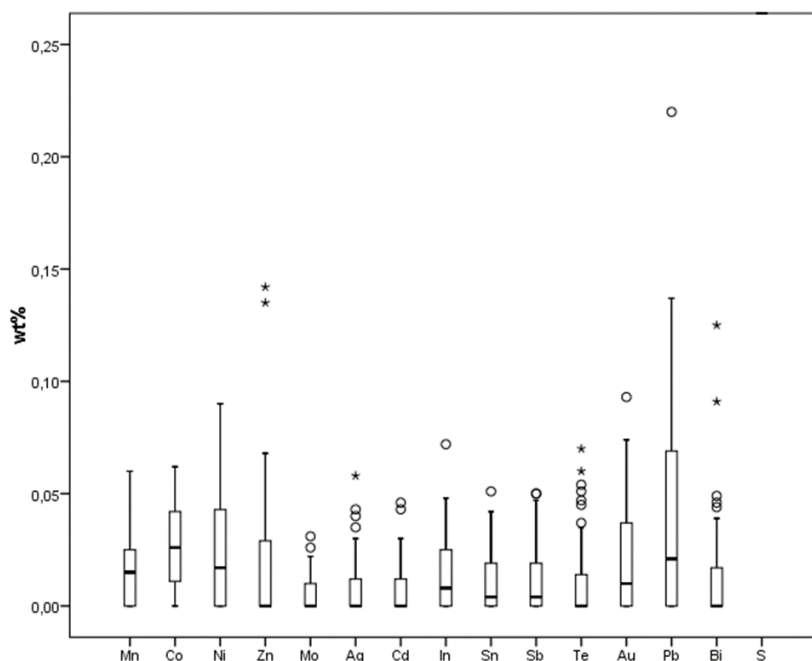


Figura V.1 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de loellingite I (n=41).

Em suma, a loellingite I pode ser descrita pela seguinte composição química mediana: (Fe_{1.04} Co_{0.001}) (As_{1.829} S_{0.128}).

V.2. Sulfuretos

V.2.1. Arsenopirite (FeAsS)

Analisaram-se grãos de arsenopirite correspondentes a 3 gerações de deposição distintas, com um total de 383 análises pontuais. Para a primeira geração adquiriram-se 11 análises pontuais, caracterizadas por concentrações médias de Pb iguais a 0.052 wt%, sendo este o elemento traço com maior expressão. Os restantes elementos significantes correspondem a Ni, Au, Co, Cd, Mn, Ag, In, Te, Sb e Zn, por esta ordem de importância relativa (tabela V.2). É importante salientar que apenas o Pb e o Co apresentam valor médio de concentração superior ao respectivo valor de desvio-padrão, o que significa que são os elementos traço com maior representatividade estatística.

Tabela V.2 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a arsenopirite I, em wt% (n=11).

	S	As	Sb	In	Fe	Pb	Cd	Zn	Ni	Co	Mn	Au	Ag
Média	19.354	45.350	0.011	0.014	34.446	0.052	0.023	0.010	0.025	0.023	0.016	0.024	0.015
Desvio Padrão	0.832	1.353	0.020	0.017	0.409	0.050	0.027	0.013	0.034	0.019	0.020	0.025	0.029
Mínimo	18.531	43.225	0.000	0.000	33.890	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Máximo	21.213	47.666	0.054	0.047	35.018	0.141	0.083	0.032	0.103	0.063	0.058	0.070	0.092

A arsenopirite I apresenta composição média: $(\text{Fe}_{1.012} \text{Co}_{0.001}) \text{As}_{0.993} \text{S}_{0.99}$.

No que diz respeito à arsenopirite II, foi possível obter 324 análises pontuais (tabela V.3), caracterizadas por concentrações medianas em Pb e Co iguais a 0.027 wt% e 0.022 wt%, respectivamente, correspondendo aos elementos traço com maior expressão. Seguem-se, com menor significado, o Au, Sb, Ni, Zn e Mn, por esta ordem de relevância (figura V.2).

Tabela V.3 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a arsenopirite II, em wt% (n=324).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	19.353	19.369	0.423	18.318	20.541	19.018	19.369	19.670
As	45.315	45.340	0.653	43.571	47.531	44.868	45.340	45.770
Sb	0.014	0.003	0.019	0.000	0.103	0.000	0.003	0.023
In	0.012	0.000	0.018	0.000	0.087	0.000	0.000	0.021
Fe	34.882	34.918	0.280	33.871	35.614	34.720	34.918	35.089
Pb	0.041	0.027	0.046	0.000	0.196	0.000	0.027	0.073
Sn	0.012	0.000	0.017	0.000	0.082	0.000	0.000	0.021
Cd	0.007	0.000	0.014	0.000	0.100	0.000	0.000	0.010
Zn	0.034	0.002	0.114	0.000	1.447	0.000	0.002	0.041
Ni	0.017	0.003	0.029	0.000	0.264	0.000	0.003	0.026
Co	0.025	0.022	0.026	0.000	0.215	0.006	0.022	0.038
Mn	0.011	0.002	0.016	0.000	0.076	0.000	0.002	0.019
Au	0.020	0.009	0.027	0.000	0.159	0.000	0.009	0.032
Ag	0.010	0.000	0.016	0.000	0.073	0.000	0.000	0.017

O gráfico da distribuição de concentrações elementares das análises pontuais de arsenopirite II mostra que todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva, significando que a maioria das concentrações obtidas, em todos os elementos, são superiores aos respectivos valores medianos (figura V.2). O In, Sn, Ag e Cd, uma vez que possuem distribuição assimétrica positiva e concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção (350 ppm, 350 ppm, 300 ppm e 350 ppm, respectivamente), devem ser descritos estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.3).

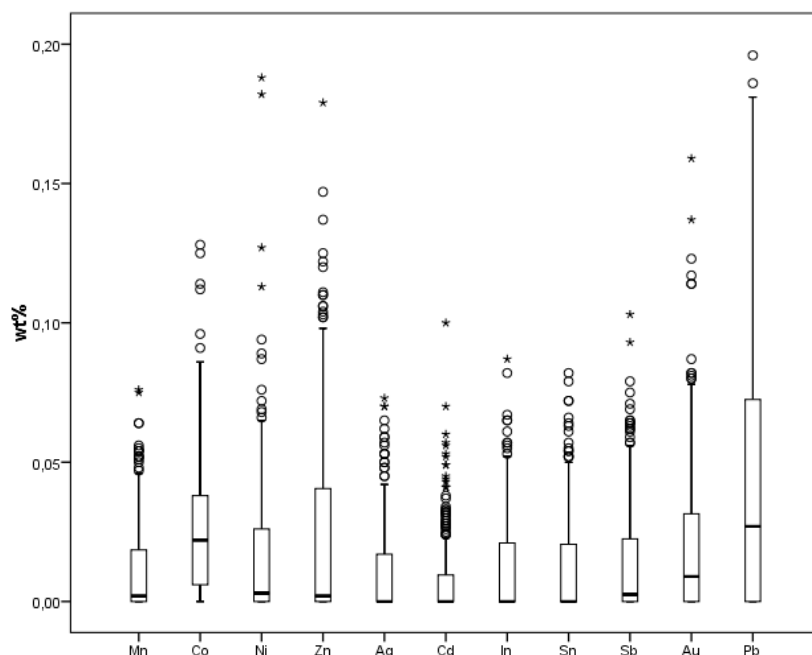


Figura V.2 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de arsenopirite II (n=324).

A arsenopirite II é descrita pela composição mediana: $(\text{Fe}_{1.022} \text{Co}_{0.001}) \text{As}_{0.989} \text{S}_{0.988}$.

Por fim, obtiveram-se 48 análises pontuais da terceira geração de deposição de arsenopirite (tabela V.4). As análises revelam a ocorrência de Pb e Co com concentrações medianas de 0.026 wt% e 0.017 wt%, respectivamente, constituindo os elementos traço mais significativos. Seguem-se o Au, Sb, Ag, Te, Mn e Zn, por esta ordem de relevância relativa (figura V.3).

Tabela V.4 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a arsenopirite III, em wt% (n=48).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	19.702	19.704	0.639	17.706	20.969	19.356	19.704	20.018
As	44.675	44.587	0.900	42.663	48.221	44.338	44.587	45.164
Te	0.015	0.003	0.019	0.000	0.065	0.000	0.003	0.025
Sb	0.015	0.006	0.020	0.000	0.075	0.000	0.006	0.026
In	0.012	0.000	0.017	0.000	0.058	0.000	0.000	0.019
Fe	34.805	34.862	0.333	33.578	35.217	34.639	34.862	35.052
Pb	0.041	0.026	0.047	0.000	0.166	0.000	0.026	0.063
Sn	0.012	0.000	0.017	0.000	0.066	0.000	0.000	0.023
Cd	0.008	0.000	0.015	0.000	0.066	0.000	0.000	0.013
Zn	0.026	0.002	0.040	0.000	0.176	0.000	0.002	0.043
Ni	0.011	0.000	0.021	0.000	0.083	0.000	0.000	0.018
Co	0.020	0.017	0.019	0.000	0.087	0.006	0.017	0.030
Mn	0.012	0.003	0.017	0.000	0.062	0.000	0.003	0.022
Au	0.017	0.008	0.022	0.000	0.083	0.000	0.008	0.033
Ag	0.015	0.003	0.020	0.000	0.074	0.000	0.003	0.028

O gráfico da distribuição das concentrações multi-elementares das 48 análises pontuais, revela que todos os elementos possuem um padrão de distribuição assimétrico positivo, significando que a maioria das concentrações elementares obtidas são superiores aos respectivos valores medianos (figura V.3). No caso dos elementos com valor mediano de concentração próximo ou abaixo do limite de detecção, como o Sn (350 ppm), In (350 ppm), Ni (500 ppm) e Cd (350 ppm), deve utilizar-se o valor do 3º quartil para caracterizá-los estatisticamente (tabela V.4).

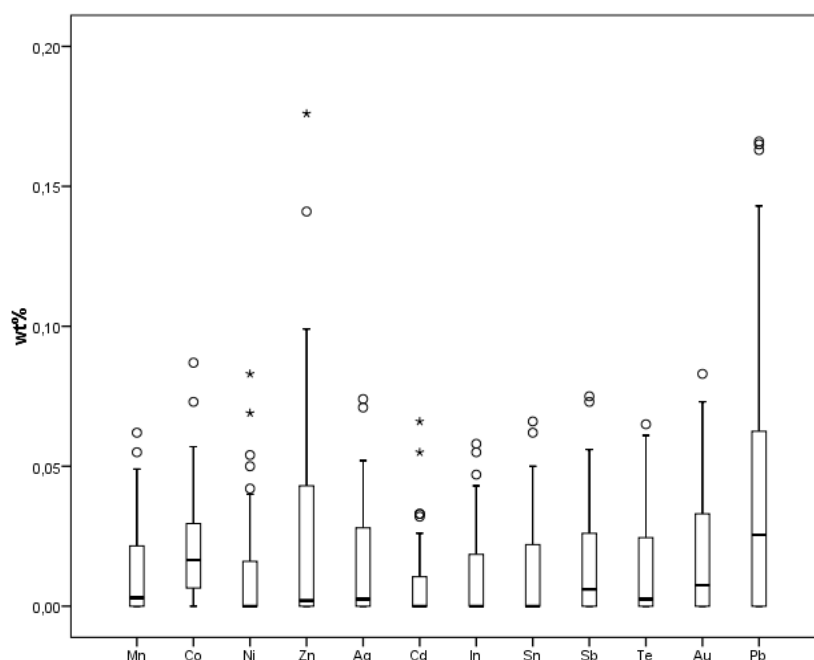


Figura V.3 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de arsenopirite III ($n=48$).

A arsenopirite III é caracterizada pela composição mediana: $(\text{Fe}_{1.021} \text{Co}_{0.001}) \text{As}_{0.973} \text{S}_{1.005}$.

V.2.2. Sulfuretos de Fe

Pirite (FeS_2)

O estudo de química mineral teve por base 257 análises pontuais repartidas por 4 gerações de deposição. No que diz respeito à pirite I, adquiriram-se 3 análises pontuais, caracterizadas por concentrações médias iguais a 1.323 wt% e 0.682 wt% em Ni e As, respectivamente. Ao nível dos elementos traço, o Pb, Zn e Co são os elementos com maior expressão, apresentando concentração média igual a 0.037 wt%, 0.029 wt% e 0.025 wt% (respectivamente), seguidos de Cd, Ag, Sb, Au, In e Sn, por esta ordem de importância relativa (tabela V.5). Dos elementos menores e traço, o As é o que apresenta maior representatividade estatística, uma vez que possui concentração média superior ao valor de desvio-padrão.

Tabela V.5 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirite I, em wt% ($n=3$).

	S	As	Sb	In	Fe	Pb	Sn	Cd	Zn	Ni	Co	Au	Ag
Média	52.244	0.682	0.012	0.008	44.471	0.037	0.007	0.014	0.029	1.323	0.025	0.008	0.013
Desvio Padrão	0.240	0.217	0.020	0.014	2.406	0.042	0.012	0.025	0.050	2.283	0.039	0.009	0.023
Mínimo	52.098	0.433	0.000	0.000	41.697	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Máximo	52.521	0.823	0.035	0.024	45.986	0.082	0.021	0.043	0.087	3.959	0.070	0.017	0.040

A primeira geração de pirite é descrita pela composição química média: $(\text{Fe}_{0.972} \text{Ni}_{0.028} \text{Co}_{0.001}) (\text{S}_{1.989} \text{As}_{0.011})$.

Obtiveram-se 80 análises pontuais de pirite II (tabela V.6), revelando concentrações medianas em Pb iguais a 0.038 wt%, destacando-se dos restantes elementos traço. Seguem-se o Zn, Co, As, Au, Ni, In, Ag e Sn, respeitando esta ordem de importância relativa (figura V.4).

Tabela V.6 – Estatística descritiva dos dados de química mineral para a pirite II, em wt% (n=80).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	53.047	53.191	0.436	51.766	53.545	52.802	53.191	53.360
As	0.126	0.010	0.291	0.000	1.357	0.000	0.010	0.048
Se	0.008	0.000	0.012	0.000	0.049	0.000	0.000	0.016
Sb	0.009	0.000	0.013	0.000	0.064	0.000	0.000	0.012
In	0.014	0.004	0.021	0.000	0.099	0.000	0.004	0.022
Fe	46.177	46.232	0.362	44.642	46.884	46.056	46.232	46.410
Pb	0.075	0.038	0.178	0.000	1.497	0.000	0.038	0.086
Sn	0.013	0.003	0.019	0.000	0.088	0.000	0.003	0.021
Zn	0.041	0.014	0.134	0.000	1.191	0.000	0.014	0.048
Ni	0.020	0.005	0.028	0.000	0.126	0.000	0.005	0.035
Co	0.021	0.014	0.024	0.000	0.125	0.006	0.014	0.031
Mn	0.007	0.000	0.010	0.000	0.041	0.000	0.000	0.013
Au	0.020	0.010	0.032	0.000	0.150	0.000	0.010	0.030
Ag	0.012	0.004	0.017	0.000	0.087	0.000	0.004	0.021

A projecção da distribuição das concentrações elementares permite evidenciar que, para todos os elementos, as distribuições são assimétricas positivas, o que significa que a maioria das concentrações elementares obtidas são superiores aos respectivos valores medianos (figura V.4). Assim sendo, os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o Se (250 ppm), Mn (300 ppm) e Sb (450 ppm), devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.6).

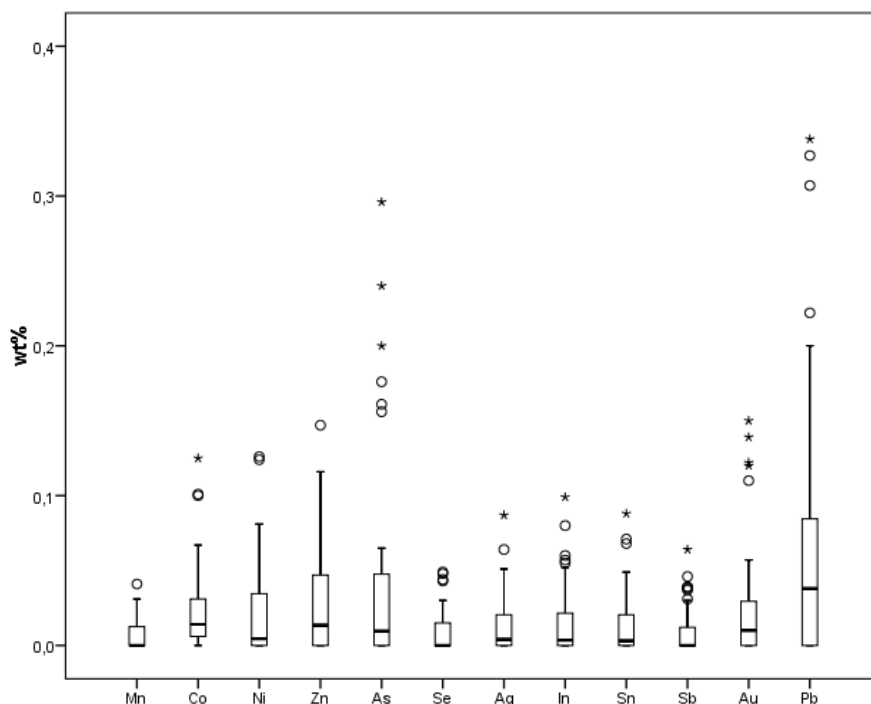


Figura V.4 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirite II (n=80).

A pirite II é caracterizada pela composição mediana: $\text{Fe}_{0.998} \text{S}_{2.001}$.

Relativamente à terceira geração de deposição de pirite, foi possível adquirir 170 análises pontuais (tabela V.7). Estas são caracterizadas pela ocorrência de Pb e Zn com concentrações medianas de 0.047 wt% e 0.029 wt, correspondendo aos elementos traço com maior expressão. Os restantes elementos traço são o Co, Au, As, Ag, Sb, Sn e Mn, ocorrendo por esta ordem de relevância (figura V.5).

Tabela V.7 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirite III, em wt% (n=170).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	52.943	52.969	0.364	51.820	54.089	52.755	52.969	53.191
As	0.038	0.006	0.108	0.000	1.060	0.000	0.006	0.027
Se	0.008	0.000	0.012	0.000	0.050	0.000	0.000	0.011
Sb	0.015	0.002	0.028	0.000	0.193	0.000	0.002	0.021
In	0.012	0.000	0.019	0.000	0.075	0.000	0.000	0.021
Fe	46.244	46.310	0.396	44.578	47.060	46.023	46.310	46.509
Pb	0.058	0.047	0.053	0.000	0.244	0.008	0.047	0.097
Sn	0.016	0.001	0.028	0.000	0.155	0.000	0.001	0.023
Cd	0.007	0.000	0.013	0.000	0.065	0.000	0.000	0.010
Zn	0.114	0.029	0.216	0.000	1.311	0.000	0.029	0.108
Cu	0.064	0.000	0.192	0.000	1.513	0.000	0.000	0.013
Ni	0.021	0.000	0.079	0.000	0.914	0.000	0.000	0.015
Co	0.026	0.019	0.027	0.000	0.121	0.006	0.019	0.033
Mn	0.011	0.001	0.023	0.000	0.161	0.000	0.001	0.017
Au	0.017	0.008	0.024	0.000	0.144	0.000	0.008	0.025
Ag	0.019	0.006	0.032	0.000	0.290	0.000	0.006	0.028

Todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva, implicando que a maioria das concentrações elementares adquiridas são superiores aos respectivos valores medianos (figura V.5). Os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção e distribuição assimétrica positiva, como o In (400 ppm), Ni (450 ppm), Cu (350 ppm), Cd (350 ppm) e Se (250 ppm), devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.7).

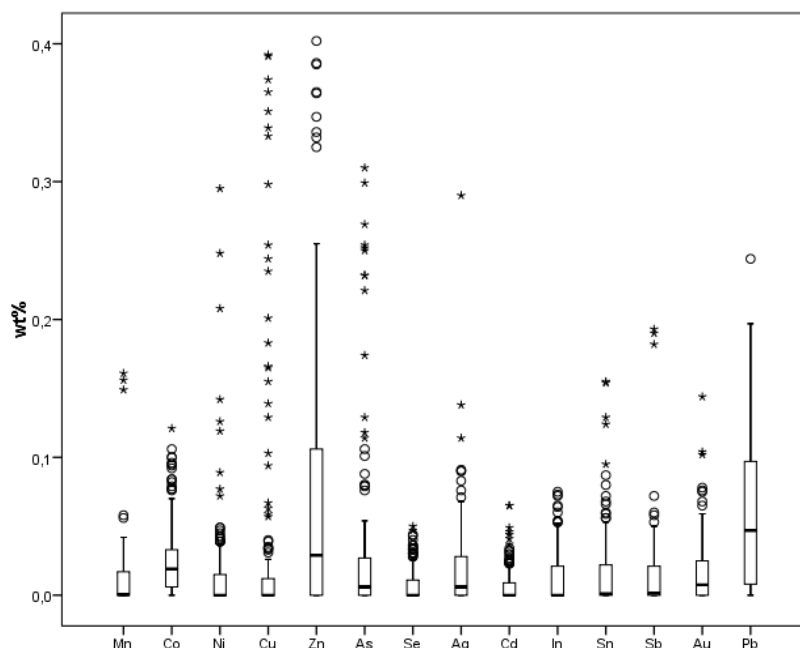


Figura V.5 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirite III (n=170).

A pirite III é descrita pela seguinte composição mediana: Fe_{1.002} S_{1.996}.

Por fim, adquiriram-se 4 análises pontuais referentes à pirite V, revelando concentrações médias significativas em Zn e Pb, iguais a 0.415 wt% e 0.134 wt%, respectivamente. No que diz respeito aos elementos traço, o As e o Sb são os elementos com maior expressão, ocorrendo com concentração média de 0.091 wt% e 0.067 wt%, respectivamente. Seguem-se a Ag, Mn, Au, Sn, Co, In, Cd e Se, por esta ordem de importância relativa (tabela V.8). Os elementos com menor representatividade estatística são

o Sb, Sn, Cd e Se, uma vez que possuem concentração média inferior que o respectivo valor de desvio-padrão.

Tabela V.8 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirite V, em wt% (n=4).

	S	As	Se	Sb	In	Fe	Pb	Sn	Cd	Zn	Co	Mn	Au	Ag
Média	52.997	0.091	0.003	0.067	0.017	46.293	0.134	0.024	0.009	0.415	0.019	0.034	0.030	0.036
Desvio Padrão	0.167	0.031	0.005	0.083	0.015	0.073	0.054	0.026	0.012	0.267	0.013	0.018	0.023	0.021
Mínimo	52.824	0.053	0.000	0.018	0.000	46.194	0.077	0.000	0.000	0.074	0.006	0.015	0.000	0.014
Máximo	53.225	0.118	0.010	0.190	0.031	46.370	0.183	0.059	0.025	0.717	0.037	0.058	0.050	0.061

A pirite V é descrita pela composição média: (Fe_{0.998} Zn_{0.008} Pb_{0.001} Mn_{0.001}) (S_{1.989} As_{0.002} Sb_{0.001}).

Pirrotite (Fe_{1-x}S)

O estudo petrográfico permitiu identificar duas gerações distintas de pirrotite, das quais se obtiveram um total de 205 análises pontuais. Relativamente à pirrotite I, adquiriram-se 182 análises, caracterizadas por concentrações medianas de 0.059 wt%, em Pb (tabela V.9). Os restantes elementos traço apresentam menor expressão, e respeitam a seguinte ordem de importância relativa: Co, Zn, Sn, As e In (figura V.6).

Tabela V.9 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirrotite I, em wt% (n=182).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	39.366	39.445	0.341	38.102	40.236	39.278	39.445	39.537
As	0.036	0.003	0.304	0.000	4.091	0.000	0.003	0.018
Se	0.011	0.000	0.024	0.000	0.173	0.000	0.000	0.014
Sb	0.010	0.000	0.024	0.000	0.157	0.000	0.000	0.013
In	0.020	0.001	0.047	0.000	0.338	0.000	0.001	0.026
Fe	59.832	59.782	0.430	58.462	61.641	59.578	59.782	60.012
Pb	0.060	0.059	0.052	0.000	0.204	0.006	0.059	0.103
Sn	0.019	0.004	0.044	0.000	0.295	0.000	0.004	0.023
Zn	0.079	0.013	0.168	0.000	1.151	0.000	0.013	0.080
Ni	0.012	0.000	0.031	0.000	0.227	0.000	0.000	0.011
Co	0.032	0.023	0.034	0.000	0.175	0.008	0.023	0.040
Au	0.013	0.000	0.021	0.000	0.154	0.000	0.000	0.019
Ag	0.011	0.000	0.017	0.000	0.066	0.000	0.000	0.018

A projecção da distribuição das concentrações elementares permite verificar que todos os elementos apresentam distribuição assimétrica positiva e, por isso mesmo, a maioria dos valores de concentração elementar são superiores aos respectivos valores medianos (figura V.6). Elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção e distribuição assimétrica positiva, como o Au (600 ppm), Ag (300 ppm), Se (200 ppm), Sb (350 ppm) e Ni (450 ppm), devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.9).

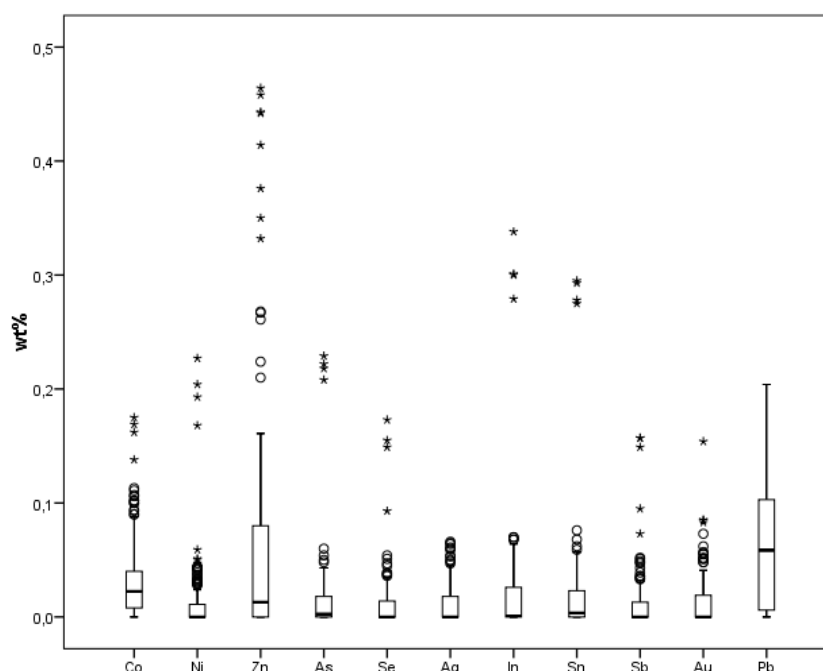


Figura V.6 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirrotite I (n=182).

A pirrotite I é caracterizada pela composição mediana: $\text{Fe}_{0.870} \text{S}$.

Em relação à pirrotite II, foi possível adquirir 23 análises pontuais (tabela V.10), caracterizadas por concentrações medianas de 0.337 wt% em Zn, correspondendo ao único elemento menor incorporado na estrutura da pirrotite II. Ao nível dos elementos traço, o Pb é o que ocorre com maior expressão apresentando concentração mediana igual 0.062 wt%, acompanhado por Co, In, As e Se, por esta ordem de importância relativa (figura V.7).

Tabela V.10 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pirrotite II, em wt% (n=23).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	39.076	39.205	0.427	38.192	39.602	38.722	39.205	39.365
As	0.008	0.003	0.011	0.000	0.033	0.000	0.003	0.013
Se	0.008	0.002	0.011	0.000	0.033	0.000	0.002	0.014
In	0.010	0.004	0.014	0.000	0.058	0.000	0.004	0.018
Fe	59.831	59.641	0.529	59.064	60.925	59.410	59.641	60.279
Pb	0.068	0.062	0.064	0.000	0.200	0.004	0.062	0.128
Sn	0.007	0.000	0.012	0.000	0.041	0.000	0.000	0.011
Zn	0.376	0.337	0.269	0.058	1.062	0.155	0.337	0.556
Ni	0.011	0.000	0.017	0.000	0.060	0.000	0.000	0.015
Co	0.035	0.026	0.037	0.000	0.119	0.009	0.026	0.043
Au	0.014	0.000	0.020	0.000	0.073	0.000	0.000	0.031
Ag	0.020	0.000	0.027	0.000	0.087	0.000	0.000	0.037

O gráfico da distribuição das concentrações multi-elementares das 23 análises pontuais mostra que todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva (figura V.7). Desta forma, a maioria das análises é caracterizada por valores de concentração elementar superiores aos respectivos valores medianos. Os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como é o caso da Ag (300 ppm), Au (600 ppm), Ni (450 ppm) e Sn (350 ppm), devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil, uma vez que apresentam o padrão de distribuição referido anteriormente (tabela V.10).

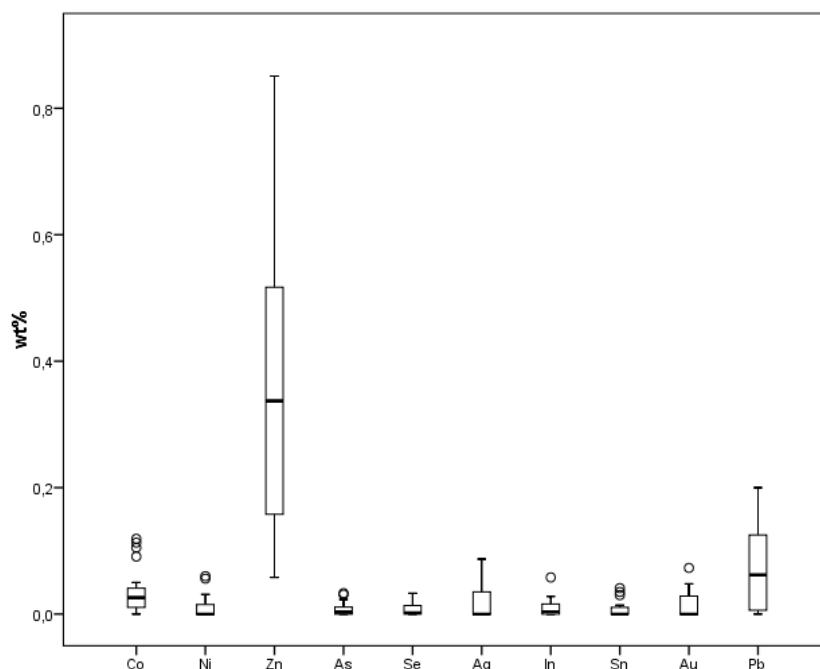


Figura V.7 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de pirrotite II (n=23).

Assim sendo, a pirrotite II é descrita pela composição mediana: (Fe_{0.874} Zn_{0.004}) S.

Marcassite (FeS₂)

Foi identificada apenas uma geração de deposição de marcassite, da qual foi possível obter 116 análises pontuais (tabela V.11). Observa-se que todos os elementos incorporados na estrutura da marcassite, ocorrem em concentrações traço, sendo o Pb o mais significativo com concentração mediana de 0.067 wt%. Os restantes consistem em Co, Ag, Sn e Au, por esta ordem de importância relativa (figura V.8).

Tabela V.11 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a marcassite I, em wt% (n=116).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.010	0.000	0.018	0.000	0.079	0.000	0.000	0.016
S	52.988	52.910	0.486	51.933	54.389	52.758	52.910	53.103
As	0.011	0.000	0.039	0.000	0.365	0.000	0.000	0.010
Se	0.008	0.000	0.012	0.000	0.064	0.000	0.000	0.013
Sb	0.013	0.000	0.026	0.000	0.138	0.000	0.000	0.017
In	0.010	0.000	0.015	0.000	0.057	0.000	0.000	0.018
Fe	46.244	46.275	0.425	44.405	47.037	46.081	46.275	46.507
Pb	0.125	0.067	0.207	0.000	1.493	0.014	0.067	0.138
Sn	0.017	0.005	0.026	0.000	0.125	0.000	0.005	0.028
Zn	0.021	0.000	0.034	0.000	0.179	0.000	0.000	0.033
Cu	0.032	0.000	0.098	0.000	0.770	0.000	0.000	0.018
Ni	0.024	0.000	0.139	0.000	1.493	0.000	0.000	0.020
Co	0.030	0.020	0.035	0.000	0.178	0.006	0.020	0.037
Mn	0.009	0.000	0.016	0.000	0.086	0.000	0.000	0.013
Au	0.015	0.002	0.029	0.000	0.189	0.000	0.002	0.024
Ag	0.034	0.008	0.066	0.000	0.444	0.000	0.008	0.039

O gráfico da distribuição das concentrações multi-elementares obtidas nas 116 análises pontuais, permite verificar que todos os elementos menores possuem distribuição assimétrica positiva. Desta forma, a maioria das concentrações elementares são superiores aos respectivos valores medianos (figura V.8). No que diz respeito aos elementos com concentração mediana próxima ou abaixo do limite de

detecção, como é o caso do Zn (800 ppm), Ni (500 ppm), Cu (400 ppm), In (500 ppm), Sb (650 ppm), Mo (200 ppm), Se (250 ppm), Mn (350 ppm) e As (300 ppm), uma vez que apresentam o padrão de distribuição referido anteriormente, devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.11).

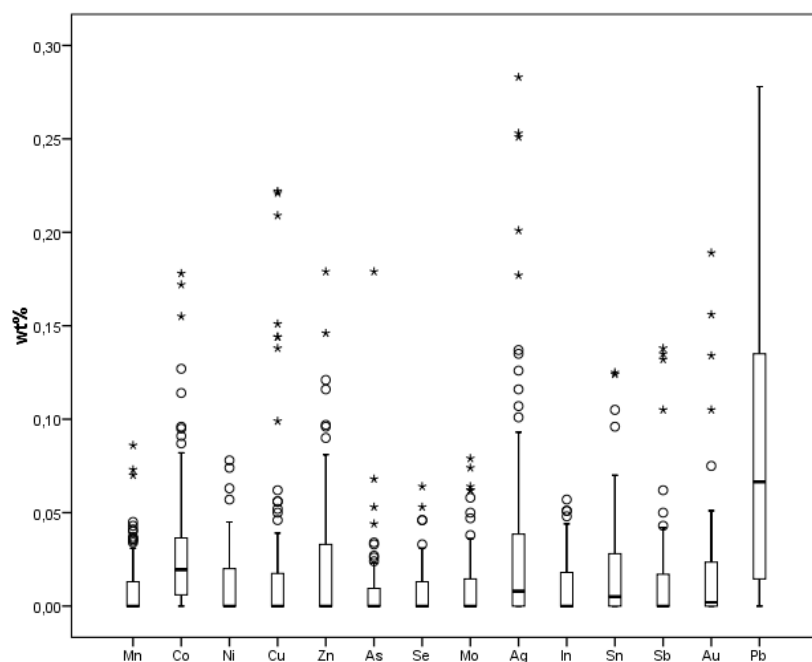


Figura V.8 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de marcassite I ($n=116$)

A marcassite I é descrita pela composição mediana: $\text{Fe}_{1.003} \text{S}_{1.997}$.

V.2.3. Calcopirite (CuFeS_2)

O estudo de química mineral de calcopirite abrangeu apenas duas gerações de deposição (II e III), através de um total de 344 análises pontuais. Relativamente à calcopirite II, obtiveram-se 301 análises pontuais (tabela V.12), caracterizadas pela ocorrência de Zn, Sn e Ag como elementos traço mais significativos, apresentando concentrações medianas de 0.065 wt%, 0.058 wt% e 0.041 wt%, respectivamente. Seguem-se, com menor expressão, o Pb, Mo, Co, In e As, por esta ordem de relevância (figura V.9).

Tabela V.12 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a calcopirite II, em wt% (n=301).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.020	0.013	0.023	0.000	0.110	0.000	0.013	0.035
S	34.869	34.879	0.202	34.085	35.570	34.747	34.879	34.986
As	0.015	0.003	0.061	0.000	1.025	0.000	0.003	0.019
Se	0.009	0.000	0.016	0.000	0.096	0.000	0.000	0.013
Sb	0.009	0.000	0.015	0.000	0.089	0.000	0.000	0.014
In	0.020	0.007	0.026	0.000	0.134	0.000	0.007	0.033
Fe	30.200	30.238	0.324	28.882	31.002	29.985	30.238	30.431
Pb	0.044	0.026	0.048	0.000	0.210	0.000	0.026	0.075
Sn	0.074	0.058	0.094	0.000	0.921	0.020	0.058	0.100
Zn	0.170	0.065	0.316	0.000	2.830	0.020	0.065	0.158
Cu	33.934	33.945	0.388	32.610	35.477	33.732	33.945	34.110
Ni	0.010	0.000	0.022	0.000	0.160	0.000	0.000	0.013
Co	0.018	0.012	0.020	0.000	0.120	0.000	0.012	0.028
Mn	0.009	0.000	0.014	0.000	0.078	0.000	0.000	0.013
Au	0.011	0.000	0.018	0.000	0.094	0.000	0.000	0.019
Ag	0.055	0.041	0.073	0.000	0.946	0.014	0.041	0.079

O gráfico da distribuição das concentrações elementares obtidas nas 301 análises pontuais permite verificar que todos os elementos traço são caracterizados por distribuições assimétricas positivas. Isto significa que a maioria das concentrações obtidas em todos os elementos é superior aos respectivos valores medianos (figura V.9). Os elementos que apresentam concentração mediana próxima ou abaixo do limite de detecção, como o Au (1000 ppm), Sb (650 ppm), Se (350 ppm), Ni (900 ppm) e Mn (500 ppm), uma vez que possuem o padrão de distribuição referido anteriormente, devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.12).

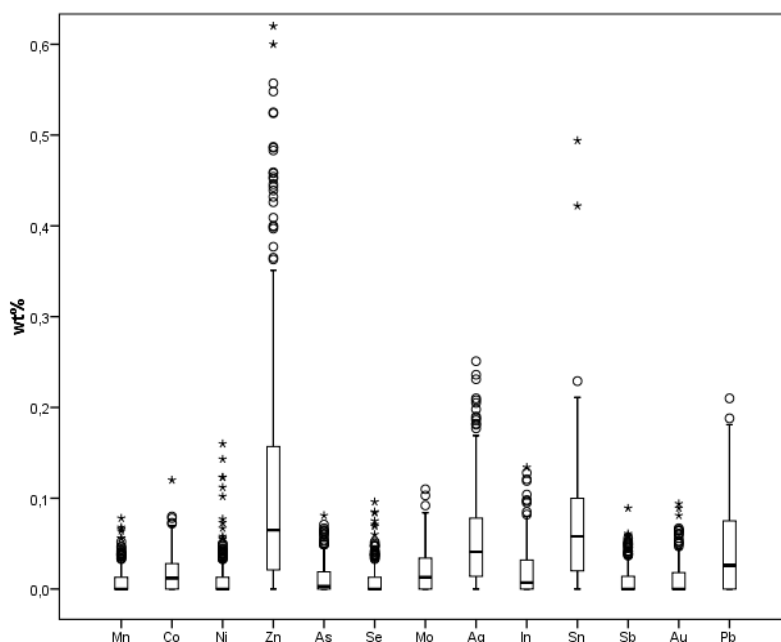


Figura V.9 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de calcopirite II (n=301).

A calcopirite II é caracterizada pela composição mediana: $(\text{Cu}_{0.987} \text{Ag}_{0.001}) \text{FeS}_{2.009}$.

As restantes 43 análises pontuais correspondem à calcopirite III (tabela V.13), caracterizada por concentrações medianas de 0.06 wt%, 0.056 wt% e 0.051 wt% em Sn, Zn e Pb, respectivamente. Os restantes elementos traço ocorrem com menor expressão e consistem em Ag, Mo, Co, In, Sb, Se e As, segundo esta ordem de importância relativa (figura V.10).

Tabela V.13 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a calcopirite III, em wt% (n=43).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.017	0.019	0.018	0.000	0.065	0.000	0.019	0.027
S	34.843	34.868	0.229	34.318	35.405	34.715	34.868	34.950
As	0.011	0.001	0.017	0.000	0.068	0.000	0.001	0.015
Se	0.008	0.001	0.013	0.000	0.049	0.000	0.001	0.009
Sb	0.019	0.002	0.038	0.000	0.180	0.000	0.002	0.023
In	0.022	0.010	0.030	0.000	0.138	0.000	0.010	0.032
Ga	0.007	0.000	0.012	0.000	0.045	0.000	0.000	0.012
Fe	30.029	30.130	0.558	28.234	31.002	29.758	30.130	30.349
Pb	0.072	0.051	0.148	0.000	0.939	0.000	0.051	0.083
Sn	0.183	0.060	0.316	0.000	1.608	0.027	0.060	0.130
Zn	0.079	0.056	0.165	0.000	0.970	0.000	0.056	0.089
Cu	34.052	33.977	0.413	33.109	34.907	33.774	33.977	34.231
Co	0.019	0.017	0.020	0.000	0.068	0.003	0.017	0.026
Mn	0.007	0.000	0.012	0.000	0.042	0.000	0.000	0.011
Au	0.011	0.000	0.019	0.000	0.089	0.000	0.000	0.018
Ag	0.038	0.026	0.040	0.000	0.182	0.004	0.026	0.052

O estudo da distribuição das concentrações multi-elementares das 43 análises pontuais evidencia para todos os elementos distribuições assimétricas positivas, com excepção do Mo onde essa simetria é negativa (figura V.10). Assim sendo, a maioria das concentrações elementares obtidas são superiores aos respectivos valores medianos de concentração, excluindo o Mo em que são inferiores. Os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como é o caso do Au (1000 ppm), Ga (200 ppm) e Mn (500 ppm), devem ser representados estatisticamente pelo valor do 3º quartil (tabela V.13).

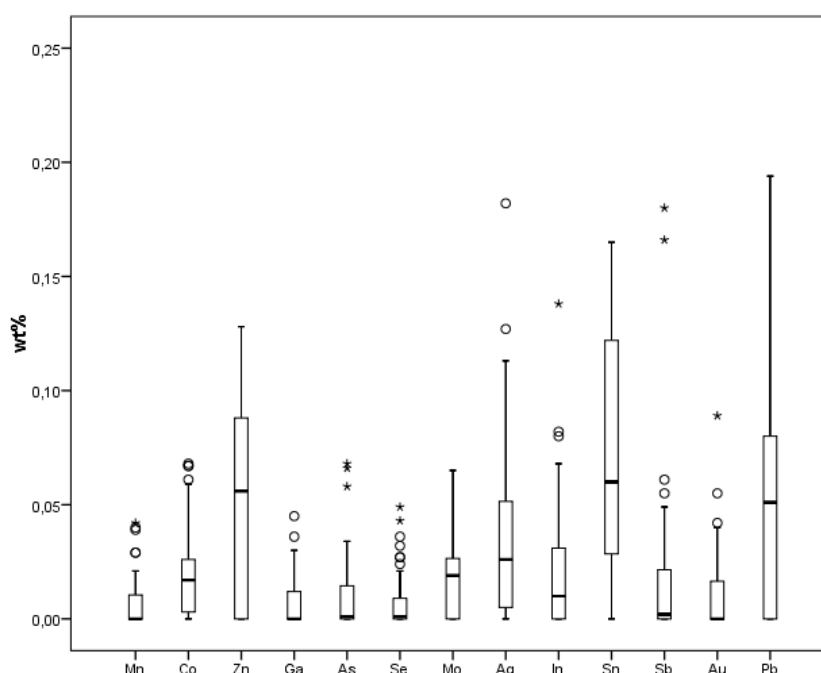


Figura V.10 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de calcopirite III (n=43).

A calcopirite III é descrita pela composição mediana: $\text{Cu}_{0.988} (\text{Fe}_{0.997} \text{Sn}_{0.001}) \text{S}_{2.01}$.

Conclui-se que ambas gerações de calcopirite são caracterizadas pela incorporação de traços significativos em Zn, Sn, Ag e Pb na posição estrutural do Fe, em quantidades distintas. Projectando a concentração do Fe (em *a.p.f.u.*) contra o somatório das concentrações destes três elementos traço (Zn,

Ag e Pb, em *a.p.f.u.*), é possível observar duas tendências principais de incorporação, tornando possível distinguir as gerações de deposição com base na correspondente composição química. A calcopirite II apresenta concentrações em Zn + Ag + Pb tendencialmente mais elevadas que a calcopirite III, podendo alcançar valores em torno de 0.08 *a.p.f.u.* (figura V.11).

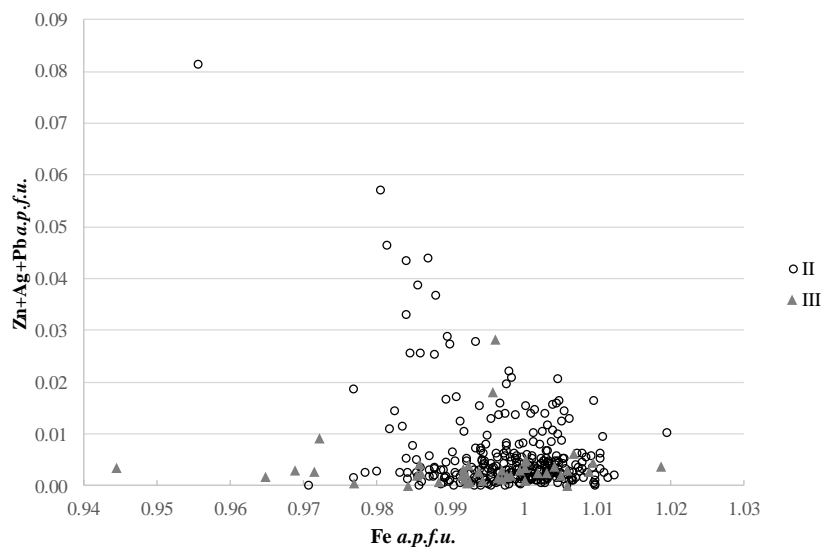


Figura V.11 – Concentração de Fe vs. somatório de Zn, Ag e Pb em ambas gerações de calcopirite, em *a.p.f.u.*

Através da projecção do mesmo somatório contra os conteúdos em Sn (em *a.p.f.u.*) é também possível separar as duas gerações de deposição, sendo a incorporação de Sn mais significativa na calcopirite III, podendo alcançar valores de 0.025 *a.p.f.u.* (figura V.12). Desta forma, o défice em Fe nesta geração de deposição é compensado preferencialmente pela incorporação de Sn, distinguindo-se da calcopirite II em que a compensação é feita pela incorporação preferencial de Zn, Ag e Pb.

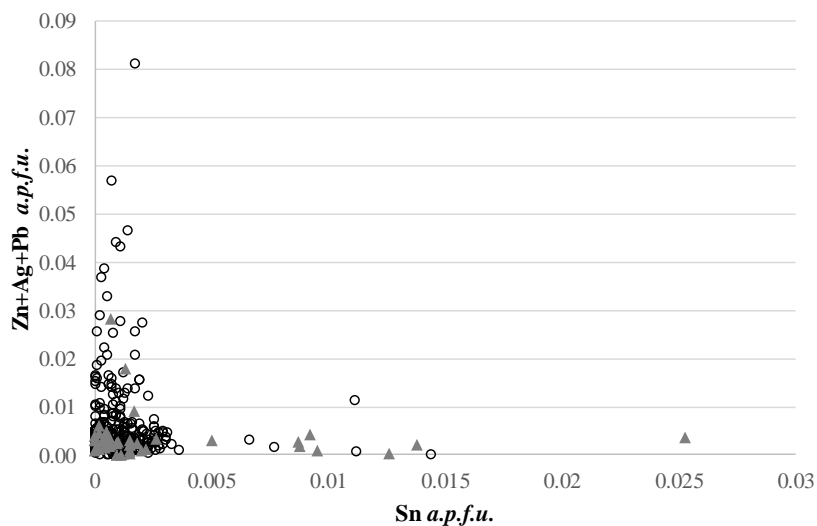


Figura V.12 – Concentração de Sn vs. somatório de Zn, Ag e Pb em ambas as gerações de calcopirite, em *a.p.f.u.*

V.2.4. Esfalerite (ZnS)

Foram adquiridas um total de 364 análises pontuais de esfalerite, representativas de 3 gerações de deposição distintas (II, III e IV). No que diz respeito à esfalerite II, obtiveram-se 222 análises pontuais caracterizadas por concentrações medianas de 8.06 wt% e 0.707 wt% em Fe e Cd, respectivamente (tabela V.14). Ao nível dos elementos traço, o Cu e o Mo são os mais expressivos, com concentrações medianas de 0.036 wt% e 0.034 wt%, seguindo-se o Pb, Mn, Co e Ni, por esta ordem de relevância (figura V.13).

Tabela V.14 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a esfalerite II, em wt% (n=220).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.035	0.034	0.028	0.000	0.105	0.003	0.034	0.055
S	33.559	33.558	0.259	32.513	34.473	33.430	33.558	33.689
As	0.020	0.000	0.118	0.000	1.715	0.000	0.000	0.019
Se	0.009	0.000	0.015	0.000	0.089	0.000	0.000	0.016
In	0.024	0.000	0.068	0.000	0.683	0.000	0.000	0.009
Fe	7.744	8.060	2.122	0.278	12.816	7.093	8.060	8.841
Pb	0.036	0.015	0.049	0.000	0.301	0.000	0.015	0.061
Sn	0.012	0.000	0.027	0.000	0.184	0.000	0.000	0.015
Cd	0.568	0.707	0.305	0.000	0.966	0.526	0.707	0.772
Zn	57.506	57.236	2.596	50.331	67.355	56.252	57.236	58.396
Cu	0.147	0.036	0.355	0.000	3.361	0.000	0.036	0.127
Ni	0.013	0.002	0.020	0.000	0.116	0.000	0.002	0.021
Co	0.008	0.002	0.011	0.000	0.042	0.000	0.002	0.014
Mn	0.031	0.013	0.051	0.000	0.432	0.000	0.013	0.040
Au	0.013	0.000	0.027	0.000	0.152	0.000	0.000	0.017
Ag	0.010	0.000	0.016	0.000	0.074	0.000	0.000	0.015

O gráfico da distribuição das concentrações elementares das análises obtidas de esfalerite II, evidencia que todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva, excepto nos casos do Fe e do Cd em que a assimetria é negativa (figura V.13). Assim sendo, a maioria das análises são caracterizadas por concentrações elementares superiores aos valores medianos, excluindo o Fe e Cd em que a maioria das concentrações é inferior aos seus valores medianos. Os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o As (250 ppm), Au (600 ppm), Se (200 ppm), Sn (800 ppm), Ag (300 ppm) e In (400 ppm), uma vez que possuem o padrão de distribuição anteriormente referido, devem ser caracterizados estatisticamente pelo valor do 3º quartil (tabela V.14).

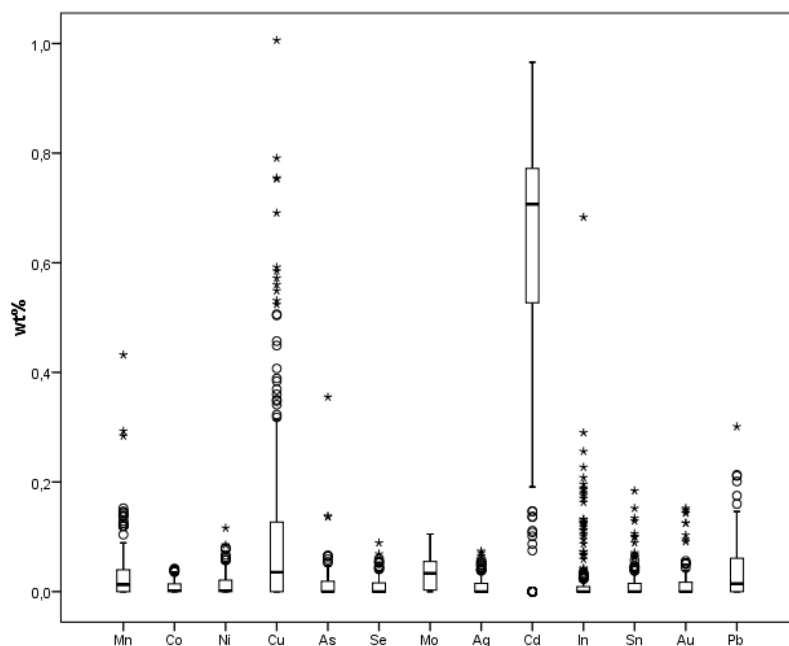


Figura V.13 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de esfalerite II (n=222).

A esfalerite II é caracterizada pela composição mediana: $(\text{Zn}_{0.844} \text{Fe}_{0.139} \text{Cd}_{0.006} \text{Cu}_{0.001}) \text{S}_{1.009}$.

Relativamente à esfalerite III, obtiveram-se 115 análises pontuais (tabela V.15) caracterizadas por concentrações medianas em Fe e Cd iguais a 7.809 wt% e 0.623 wt%, respectivamente. Relativamente aos elementos traço, o Mo é o mais significativo, ocorrendo com concentração mediana de 0.027 wt%, seguido de Mn, Pb, Cu, Co e Ni, por esta ordem de relevância (figura V.14).

Tabela V.15 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a esfalerite III, em wt% (n=115).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.032	0.027	0.035	0.000	0.180	0.002	0.027	0.044
S	33.583	33.629	0.207	32.830	34.039	33.481	33.629	33.717
As	0.008	0.000	0.018	0.000	0.168	0.000	0.000	0.012
Se	0.009	0.000	0.022	0.000	0.198	0.000	0.000	0.015
In	0.049	0.000	0.143	0.000	1.265	0.000	0.000	0.040
Fe	7.762	7.809	1.393	0.412	9.915	7.448	7.809	8.309
Pb	0.038	0.019	0.047	0.000	0.201	0.000	0.019	0.059
Cd	0.589	0.623	0.211	0.000	1.023	0.586	0.623	0.673
Zn	57.890	57.780	1.876	53.907	67.235	56.763	57.780	58.636
Cu	0.052	0.010	0.112	0.000	0.809	0.000	0.010	0.058
Ni	0.013	0.001	0.022	0.000	0.164	0.000	0.001	0.018
Co	0.013	0.002	0.036	0.000	0.234	0.000	0.002	0.013
Mn	0.048	0.022	0.094	0.000	0.589	0.005	0.022	0.054
Au	0.010	0.000	0.019	0.000	0.099	0.000	0.000	0.013
Ag	0.014	0.000	0.031	0.000	0.208	0.000	0.000	0.017

A projecção da distribuição das concentrações elementares permite observar que todos os elementos possuem uma distribuição assimétrica positiva, excepto nos casos do Fe e do Cd em que a assimetria é negativa (figura V.14). Desta forma, a maioria das concentrações em Fe e Cd é inferior aos respectivos valores medianos, enquanto nos restantes elementos é superior aos valores medianos de concentração. No caso dos elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção e com distribuições assimétricas positiva, como o In (400 ppm), Ag (300 ppm), Se (200 ppm), Au (600 ppm) e As (250 ppm), devem ser caracterizados pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.15).

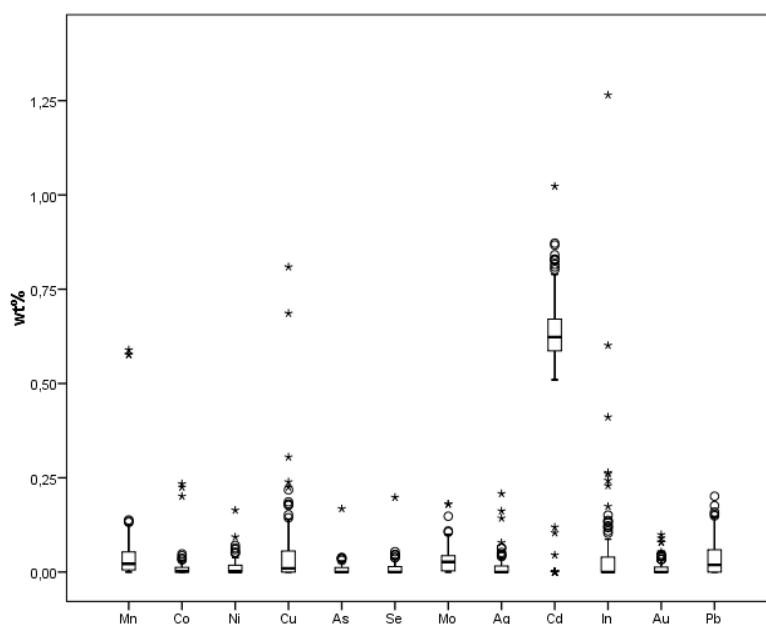


Figura V.14 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de esfalerite III (n=115).

A esfalerite III apresenta composição mediana: (Zn_{0.85} Fe_{0.135} Cd_{0.005}) S_{1.009}.

Quanto à esfalerite IV, obtiveram-se 27 análises pontuais caracterizadas por valores de concentração mediana de 3.17 wt% e 0.173 wt% em Fe e Cd, respectivamente (tabela V.16). No que diz respeito aos elementos traço, os mais significativos são o Pb e a Ag com concentrações medianas iguais a 0.077 wt% e 0.041 wt%, seguidos de Sb, Co, Mn e Mo (figura V.15).

Tabela V.16 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a esfalerite IV, em wt% (n=27).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.010	0.001	0.020	0.000	0.085	0.000	0.001	0.010
S	33.167	33.229	0.336	32.544	33.734	32.945	33.229	33.353
As	0.007	0.000	0.013	0.000	0.044	0.000	0.000	0.009
Se	0.009	0.000	0.016	0.000	0.054	0.000	0.000	0.011
Sb	0.020	0.010	0.022	0.000	0.075	0.000	0.010	0.033
Fe	3.363	3.170	0.859	1.960	6.555	2.954	3.170	3.328
Pb	0.100	0.077	0.090	0.000	0.331	0.039	0.077	0.149
Sn	0.008	0.000	0.015	0.000	0.053	0.000	0.000	0.021
Cd	0.208	0.173	0.115	0.065	0.478	0.136	0.173	0.285
Zn	62.847	62.903	0.960	60.127	64.961	62.142	62.903	63.401
Cu	0.010	0.000	0.020	0.000	0.084	0.000	0.000	0.020
Ni	0.007	0.000	0.012	0.000	0.039	0.000	0.000	0.011
Co	0.008	0.008	0.008	0.000	0.026	0.000	0.008	0.016
Mn	0.009	0.002	0.013	0.000	0.040	0.000	0.002	0.020
Ag	0.040	0.041	0.038	0.000	0.149	0.000	0.041	0.055

Através do estudo da distribuição das concentrações multi-elementares é possível verificar que todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva, excepto a Ag (assimetria negativa) e o Co (distribuição normal). Desta forma, a maior percentagem das concentrações em Ag é inferior ao valor mediano, em Co a percentagem de valores superiores e inferiores ao valor mediano é igual, e nos restantes elementos a maior percentagem de concentrações é superior às respectivas medianas. Elementos como o Sn, Cu, Se, Ni e As, com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção (800 ppm, 350 ppm, 200 ppm, 450 ppm e 250 ppm, respectivamente) e com distribuições

assimétricas positivas, deverão ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.16).

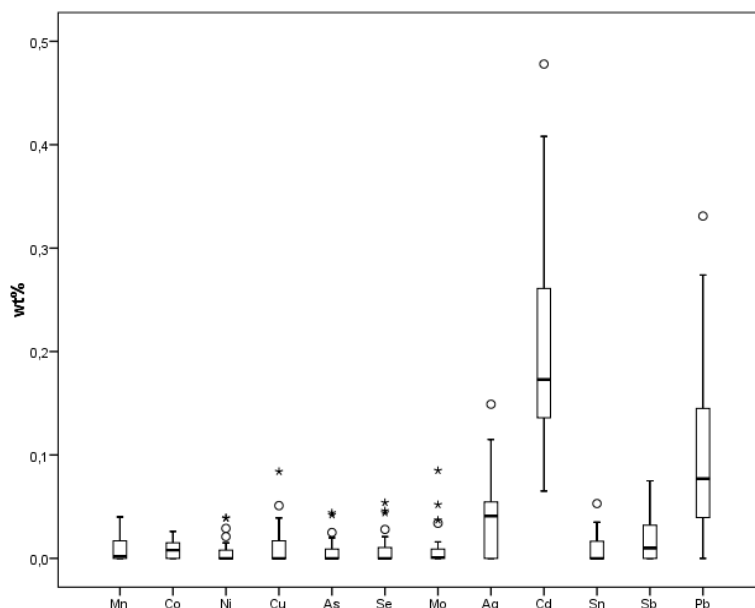


Figura V.15 - Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de esfalerite IV (n=27).

Por fim, a esfalerite IV é descrita pela composição mediana: $(\text{Zn}_{0.935} \text{Fe}_{0.055} \text{Cd}_{0.002}) \text{S}_{1.007}$.

V.2.5. Galena (PbS)

Foram analisadas as 3 gerações de deposição de galena identificadas, num total de 32 análises pontuais. No que diz respeito à galena I, obtiveram-se 3 análises pontuais, caracterizadas por concentrações médias de 0.596 wt%, 0.337 wt%, 0.263 wt% e 0.163 wt% em Ag, Fe, Cu e Se, respectivamente. Nos elementos traço, destacam-se o Sn e o Zn com concentrações médias de 0.053 wt% e 0.031 wt%, seguidos de Mn, Ge, As, Sb, Au, Ni e Co, segundo esta ordem de relevância (tabela V.17). Os elementos menores e traço com maior significado estatístico são a Ag, Fe, Cu, Se, Sn e Ge, uma vez que apresentam concentração média superior ao respectivo valor de desvio-padrão.

Tabela V.17 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a galena I, em wt% (n=3).

	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
S	13.307	0.045	13.258	13.347	Zn	0.031	0.053	0.000	0.092
As	0.008	0.014	0.000	0.025	Cu	0.263	0.162	0.157	0.450
Se	0.163	0.042	0.138	0.212	Ni	0.003	0.006	0.000	0.010
Ge	0.015	0.013	0.000	0.026	Co	0.003	0.003	0.000	0.005
Sb	0.004	0.008	0.000	0.013	Mn	0.017	0.029	0.000	0.050
Fe	0.337	0.325	0.099	0.707	Au	0.004	0.008	0.000	0.013
Pb	85.133	0.212	84.889	85.279	Ag	0.596	0.174	0.399	0.727
Sn	0.053	0.026	0.023	0.072					

A galena I é descrita pela composição média: $(\text{Pb}_{0.972} \text{Fe}_{0.014} \text{Ag}_{0.013} \text{Cu}_{0.01} \text{Sn}_{0.001} \text{Ge}_{0.001}) (\text{S}_{0.982} \text{Se}_{0.005})$.

Para a geração de deposição II adquiriram-se 15 análises pontuais (tabela V.18), representadas por concentrações medianas de 0.503 wt% em Ag, correspondendo ao único elemento menor incorporado na estrutura da galena II. Ao nível dos elementos traço, destacam-se o Fe, o Cu e o Se com concentrações

medianas de 0.082 wt%, 0.038 wt% e 0.037 wt% (respectivamente), seguidos de Ge, Sn, Sb, Ga e Ni, respeitando esta ordem de importância relativa (figura V.16).

Tabela V.18 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a galena II, em wt% (n=15).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	13.290	13.286	0.166	13.039	13.708	13.181	13.286	13.372
As	0.006	0.000	0.015	0.000	0.057	0.000	0.000	0.002
Te	0.019	0.000	0.039	0.000	0.141	0.000	0.000	0.040
Se	0.175	0.037	0.263	0.000	0.716	0.000	0.037	0.347
Ge	0.029	0.027	0.018	0.000	0.059	0.014	0.027	0.047
Sb	0.039	0.009	0.081	0.000	0.301	0.000	0.009	0.034
Ga	0.015	0.008	0.022	0.000	0.082	0.000	0.008	0.023
Fe	0.223	0.082	0.323	0.019	1.114	0.035	0.082	0.215
Pb	85.075	84.414	1.524	82.981	87.697	83.865	84.414	86.371
Sn	0.018	0.014	0.023	0.000	0.084	0.000	0.014	0.024
Zn	0.025	0.000	0.032	0.000	0.103	0.000	0.000	0.049
Cu	0.074	0.038	0.107	0.000	0.335	0.000	0.038	0.107
Ni	0.026	0.007	0.033	0.000	0.102	0.000	0.007	0.053
Co	0.008	0.000	0.013	0.000	0.039	0.000	0.000	0.013
Mn	0.010	0.000	0.016	0.000	0.050	0.000	0.000	0.016
Ag	0.491	0.503	0.353	0.011	1.464	0.256	0.503	0.547

Com exceção da Ag, que apresenta distribuição assimétrica negativa, todos os elementos incorporados pela galena II manifestam distribuições assimétricas positivas (figura V.16). É por esta razão que a maioria dos valores de concentração de todos os elementos, excluindo a Ag, são superiores aos respectivos valores medianos. Para os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o Zn (1150 ppm), Te (400 ppm), Mn (400 ppm), Co (300 ppm) e As (500 ppm), a medida mais apropriada para caracterizá-los estatisticamente é o respectivo valor do 3º quartil uma vez que são caracterizados por uma distribuição assimétrica positiva (tabela V.18).

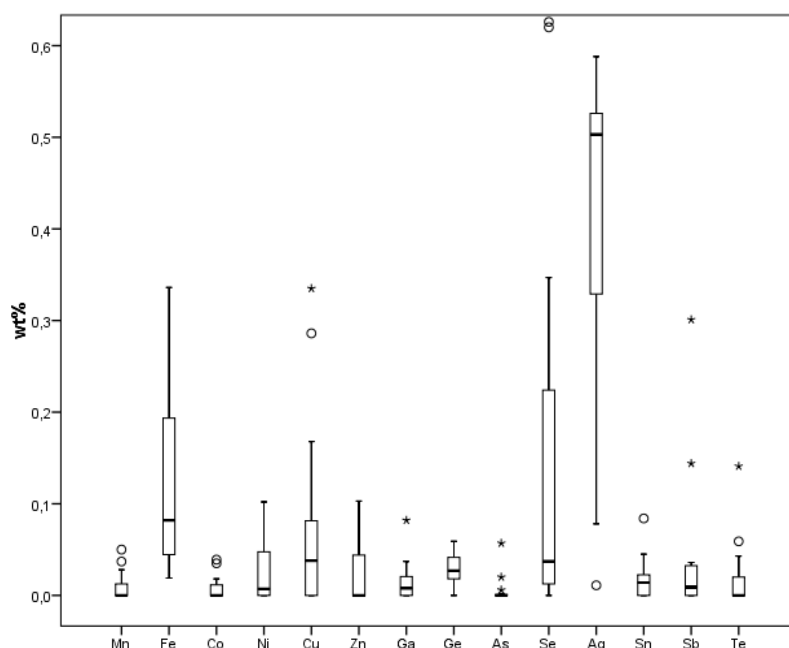


Figura V.16 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de galena II (n=15).

A galena II apresenta composição mediana: (Pb_{0.982} Ag_{0.011} Fe_{0.004} Ge_{0.001}) (S_{0.999} Se_{0.001}).

As restantes 14 análises pontuais de galena correspondem à geração III, e são caracterizadas por traços significativos em Sb e Zn, ocorrendo com concentrações médias iguais a 0.056 wt% e 0.036 wt%, respectivamente. Verifica-se ainda a existência de Ge, Fe, Ni, Sn, As, Co, Ga e Mn, por esta ordem de importância relativa (tabela V.19). Os elementos com maior representatividade estatística são o Sb, Ge e Fe, uma vez que possuem concentração média superior ao respectivo valor de desvio-padrão.

Tabela V.19 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a galena III, em wt% (n=14).

	S	As	Ge	Sb	Ga	Fe	Pb	Sn	Zn	Ni	Co	Mn
Média	13.375	0.013	0.028	0.056	0.010	0.023	87.603	0.014	0.036	0.016	0.011	0.003
Desvio Padrão	0.072	0.019	0.020	0.051	0.012	0.022	0.565	0.030	0.100	0.030	0.015	0.005
Mínimo	13.241	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	86.297	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Máximo	13.498	0.054	0.076	0.216	0.028	0.070	88.303	0.111	0.377	0.100	0.050	0.016

A galena III é caracterizada pela composição média: (Pb_{1.003} Fe_{0.001} Ge_{0.001}) (S_{0.99} Sb_{0.001}).

Em suma, verifica-se que a Ag, o Fe e o Cu são os elementos preferencialmente incorporados pela galena na posição estrutural do Pb. Recorrendo à projecção do Pb (em *a.p.f.u.*) contra o somatório Fe + Cu + Ag (em *a.p.f.u.*) é possível observar que a galena III separa-se das restantes gerações de deposição, sendo a mais próxima da composição ideal e apresentando baixas concentrações em Fe, Cu e Ag. Relativamente à galena I e II, observa-se que a segunda geração é tendencialmente mais empobrecida em Pb e conseqüentemente mais enriquecida em Ag, Fe e Cu, chegando a apresentar concentrações de cerca de 0.95 *a.p.f.u.* em Pb, e próximas de 0.06 *a.p.f.u.* em Ag + Fe + Cu (figura V.17).

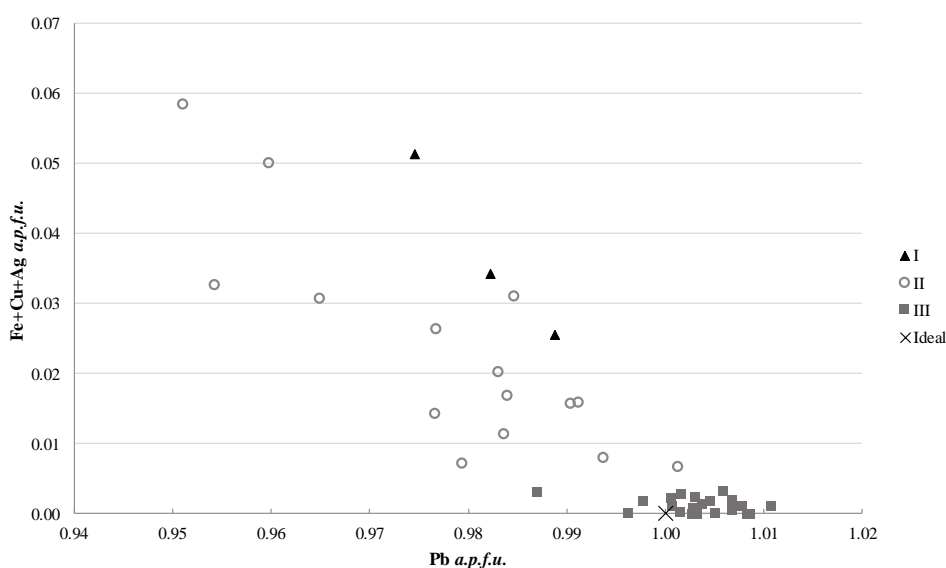


Figura V.17 – Concentração de Pb vs. somatório de Fe, Cu e Ag nas 3 gerações de galena, em *a.p.f.u.*

V.2.6. Sulfuretos de Bi

Bismutinite (Bi₂S₃)

O estudo de química mineral permitiu caracterizar as duas gerações de deposição de bismutinite, identificadas no trabalho de petrografia, através de um total de 42 análises pontuais. Da primeira geração obtiveram-se 8 análises, caracterizadas por concentrações médias significativas em Cu, Pb, Fe e Ag, iguais a 0.49 wt%, 0.436 wt%, 0.204 wt% e 0.189 w%, respectivamente. Relativamente aos elementos traço, destacam-se o Sn e o Se com concentrações médias de 0.057 wt% e 0.052 wt%, respectivamente, seguindo-se o In, Zn, Ni, Sb, Mn e Co por esta ordem de relevância (tabela V.20). É importante salientar

que os elementos menores e traço com maior representatividade estatística são o Cu, Fe, Se e Co, por apresentarem concentração média superior ao correspondente valor de desvio-padrão.

Tabela V.20 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a bismutinite I, em wt% (n=8).

	S	Se	Bi	Sb	In	Fe	Pb	Sn	Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Ag
Média	18.511	0.052	79.982	0.020	0.028	0.204	0.436	0.057	0.025	0.490	0.023	0.009	0.010	0.189
Desvio Padrão	0.222	0.036	1.707	0.023	0.068	0.189	0.529	0.094	0.038	0.287	0.032	0.008	0.018	0.291
Mínimo	18.245	0.000	77.389	0.000	0.000	0.070	0.000	0.000	0.000	0.172	0.000	0.000	0.000	0.012
Máximo	18.860	0.093	82.568	0.056	0.193	0.625	1.386	0.274	0.111	0.894	0.089	0.018	0.049	0.891

A bismutinite I é caracterizada pela composição média: (Bi_{1.956} Cu_{0.039} Fe_{0.019} Pb_{0.011} Ag_{0.009} Sn_{0.003}) (S_{2.951} Se_{0.003}).

As restantes 34 análises de bismutinite referem-se à segunda geração de deposição (tabela V.21). É de realçar a importância do Pb e do Cu face aos restantes elementos, com concentrações medianas iguais a 0.263 wt% e 0.252 wt%, respectivamente. Relativamente aos elementos traço, o Fe é o mais significativo com concentração mediana de 0.091 wt%, seguindo-se o Sb, Zn, Se, Ag e o Ni, por esta ordem de importância (figura V.18).

Tabela V.21 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a bismutinite II, em wt% (n=34).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	18.697	18.786	0.353	17.375	19.135	18.607	18.786	18.909
Se	0.038	0.025	0.043	0.000	0.159	0.002	0.025	0.057
Bi	79.217	80.454	3.506	67.141	83.179	77.012	80.454	81.173
Sb	0.269	0.048	0.490	0.000	1.595	0.006	0.048	0.159
Ga	0.006	0.000	0.013	0.000	0.059	0.000	0.000	0.007
Fe	0.149	0.091	0.192	0.000	1.019	0.033	0.091	0.176
Pb	0.990	0.263	2.290	0.000	10.650	0.000	0.263	0.850
Zn	0.081	0.042	0.128	0.000	0.571	0.000	0.042	0.111
Cu	0.267	0.252	0.189	0.000	0.762	0.110	0.252	0.409
Ni	0.018	0.012	0.021	0.000	0.073	0.000	0.012	0.034
Co	0.005	0.000	0.009	0.000	0.029	0.000	0.000	0.008
Mn	0.009	0.000	0.012	0.000	0.037	0.000	0.000	0.017
Au	0.012	0.000	0.019	0.000	0.081	0.000	0.000	0.019
Ag	0.072	0.021	0.129	0.000	0.583	0.000	0.021	0.085

Através dos padrões de distribuição de concentrações multi-elementares (figura V.18), é possível verificar que todos os elementos menores e traço apresentam distribuição assimétrica positiva, sendo esta mais acentuada nos casos do Pb, Sb e Ag, o que significa que a maioria dos valores de concentração obtidos são superiores aos respectivos valores medianos. Nos casos do Ga, Co, Mn e Au, uma vez que têm concentração mediana próxima ou abaixo do limite de detecção (250 ppm, 300 ppm, 400 ppm e 350 ppm, respectivamente) e um padrão de distribuição assimétrico positivo, são caracterizados pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.21).

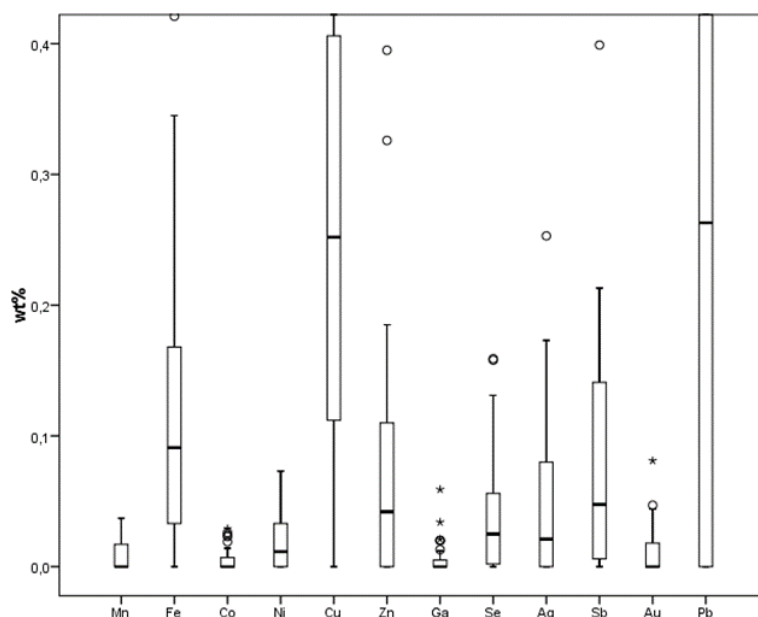


Figura V.18 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de bismutinite II (n=34).

Em suma, a bismutinite II é descrita pela composição mediana: $(\text{Bi}_{1.965} \text{Cu}_{0.02} \text{Fe}_{0.008} \text{Pb}_{0.007} \text{Sb}_{0.002}) (\text{S}_{2.991} \text{Se}_{0.002})$.

Ikunolite $(\text{Bi}_4 (\text{S}, \text{Se})_3)$

Foi identificada apenas uma geração de ikunolite, enquadrada no E.D.C., através de 4 análises pontuais. As análises são caracterizadas pela ocorrência de Ag e Pb com concentrações médias de 0.292 wt% e 0.209 wt%, respectivamente. Dentro dos elementos traço destacam-se o Se e o Te, com concentrações médias de 0.02 wt% e 0.019 wt%, seguidos por Au, Fe, Co, Zn, Sb, Sn, Ge, Mn e In por esta ordem de importância relativa (tabela V.22). Apenas a Ag ocorre com concentração média superior ao desvio-padrão, significando que é o elemento com maior representatividade estatística.

Tabela V.22 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a ikunolite I, em wt% (n=4).

	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
S	10.380	0.068	10.322	10.460	Pb	0.209	0.419	0.000	0.837
Te	0.019	0.039	0.000	0.077	Sn	0.005	0.011	0.000	0.021
Se	0.020	0.021	0.004	0.048	Zn	0.006	0.008	0.000	0.017
Ge	0.005	0.010	0.000	0.020	Co	0.007	0.013	0.000	0.026
Bi	87.085	0.669	86.613	88.071	Mn	0.004	0.007	0.000	0.014
Sb	0.006	0.008	0.000	0.015	Au	0.010	0.011	0.000	0.021
In	0.002	0.004	0.000	0.008	Ag	0.292	0.081	0.222	0.408
Fe	0.009	0.009	0.000	0.018					

Em suma, a ikunolite I é descrita pela composição média: $(\text{Bi}_{3.914} \text{Ag}_{0.025} \text{Pb}_{0.01}) \text{S}_{3.041}$.

V.2.7. Sulfureto de prata (Ag_4S_3)

No presente trabalho, durante o estudo de química mineral, verificou-se a existência de um mineral de prata não identificado, com estequiometria $4\text{Ag}_3\text{S}$. A sua deposição enquadra-se no E.D.C., e obtiveram-se 3 análises pontuais, caracterizadas por valores médios de concentração de 82.609 wt% e 17.809 wt% em Ag e S, respectivamente. No que diz respeito aos elementos menores e traço salienta-se a importância do Cu e do Fe com concentrações médias em torno de 0.907 wt% e 0.144 wt%, respectivamente, com os restantes elementos a ordenarem-se da seguinte forma: Pb, Sn, Bi, Mo, Se, Ni,

Mn, Ge e Co, tendo em conta a correspondente importância relativa (tabela V.23). Apenas o Cu, Pb e Fe apresentam concentração média superior aos respectivos valores de desvio-padrão, correspondendo aos valores médios de concentração estatisticamente mais representativos.

Tabela V.23 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para Ag_4S_3 , em wt% ($n=3$).

	Mo	S	Se	Ge	Bi	Fe	Pb	Sn	Cu	Ni	Co	Mn	Ag
Média	0.013	17.809	0.006	0.001	0.014	0.144	0.058	0.016	0.907	0.006	0.001	0.006	82.609
Desvio Padrão	0.022	0.131	0.010	0.001	0.024	0.027	0.051	0.027	0.151	0.010	0.001	0.011	0.510
Mínimo	0.000	17.674	0.000	0.000	0.000	0.114	0.000	0.000	0.776	0.000	0.000	0.000	82.030
Máximo	0.038	17.935	0.017	0.002	0.042	0.167	0.090	0.047	1.072	0.018	0.002	0.019	82.995

A estrutura mineral desta espécie não é conhecida, uma vez que se trata de um mineral não identificado, mas tendo em conta a sua estequiometria ($4\text{Ag}_3\text{S}$), e conhecendo minerais com estequiometria semelhante, como é o caso da ikunolite (Bi_4S_3 – contemporâneo deste sulfureto de prata) e da dimorphite (As_4S_3), afigura-se plausível colocar a hipótese de se tratar de um sulfureto de prata e não de um sulfossal. Desta forma, o grupo aniônico será composto por dois tipos de enxofre: dois S^- ligados através de ligações covalentes e um S^{2-} , como acontece no caso da pirite. Assim sendo, este sulfureto de prata será caracterizado pela composição média: $(\text{Ag}_{4.004} \text{Cu}_{0.075} \text{Fe}_{0.014}) \text{S}_{2.904}$.

V.2.8. Gersdorffite (NiAsS)

Foi identificada a presença de gersdorffite numa das lâminas, no decorrer do estudo petrográfico, onde foi possível obter 6 análises pontuais. Essas análises são caracterizadas por concentrações médias significativas em Sb e Co, iguais a 3.433 wt% e 3.428 wt%, respectivamente, tratando-se de elementos maiores nesta fase mineral. Relativamente aos elementos menores e traço, destacam-se o Fe, Bi e Mn com concentrações médias iguais a 0.952 wt%, 0.622 wt% e 0.018 wt%. Os restantes elementos traço, como o In, Pb, Ag, Cu, Au e Mo, ocorrem por esta ordem de relevância e são caracterizados por concentrações médias inferiores aos respectivos valores de desvio-padrão (tabela V.24).

Tabela V.24 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a gersdorffite I, em wt% ($n=6$).

	Mo	S	As	Bi	Sb	In	Fe	Pb	Cu	Ni	Co	Mn	Au	Ag
Média	0.005	19.514	39.331	0.622	3.433	0.010	0.952	0.010	0.007	32.368	3.428	0.018	0.006	0.008
Desvio Padrão	0.007	0.194	0.984	0.282	1.196	0.013	0.558	0.017	0.011	2.913	2.612	0.016	0.013	0.009
Mínimo	0.000	19.197	37.970	0.339	1.527	0.000	0.519	0.000	0.000	26.577	2.181	0.000	0.000	0.000
Máximo	0.017	19.735	40.192	1.053	4.680	0.032	1.878	0.042	0.025	34.365	8.728	0.037	0.033	0.023

A gersdorffite I apresenta composição média: $(\text{Ni}_{0.923} \text{Co}_{0.097} \text{Fe}_{0.029}) (\text{As}_{0.879} \text{Sb}_{0.047} \text{Bi}_{0.005}) \text{S}_{1.019}$.

V.2.9. Molibdenite (MoS_2)

Como anteriormente referido na síntese petrográfica, identificou-se molibdenite no E.D.C., contemporânea da deposição da moscovite II. Foi possível adquirir apenas uma análise quantitativa de molibdenite e por isso mesmo os dados poderão não ser representativos. A análise revela valores de concentração significativos em Au, Re e Fe (0.473 wt%, 0.296 wt % e 0.232 wt%, respectivamente). Ao nível dos elementos traço, destaca-se o As com concentração de 0.076 wt%, seguido por Se, Bi, Zn, Sn, Ni e Sb, por esta ordem de importância relativa (tabela V.25).

Tabela V.25 – Dados de química mineral obtidos para a molibdenite I.

	Mo	S	Re	As	Se	Bi	Sb	Fe	Sn	Zn	Ni	Au
N	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
wt%	53.281	38.587	0.296	0.076	0.056	0.055	0.01	0.232	0.018	0.032	0.014	0.473

A molibdenite analisada é então descrita pela seguinte composição química: $(\text{Mo}_{0.941} \text{Fe}_{0.007} \text{Au}_{0.004} \text{Re}_{0.003} \text{As}_{0.002} \text{Zn}_{0.001}) (\text{S}_{2.04} \text{Se}_{0.001})$.

V.3. Sulfossais

V.3.1. Estanite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)

Identificaram-se duas gerações de deposição de estanite, das quais se adquiriu um total de 154 análises pontuais, 80 análises de estanite I (tabela V.26) e 74 análises de estanite II (tabela V.27). A primeira geração é caracterizada por concentrações medianas de 1.661 wt% em Zn, correspondendo ao único elemento maior incorporado na estrutura da estanite I. No que diz respeito aos elementos traço, a Ag destaca-se com concentração mediana de 0.078 wt%, seguindo-se o Pb, Mo, Co e Se, por esta ordem de relevância (figura V.19). Os dados do Te não devem ser considerados estatisticamente representativos, uma vez que foram calculados a partir das 16 análises pontuais em que o Te se encontrava incluído no perfil analítico. Ainda assim é necessário ter em conta que este poderá ser um elemento menor importante na estanite I, ocorrendo com concentração mediana de 0.514 wt% (tabela V.26).

Tabela V.26 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a estanite I, em wt% ($n=80$; $*n=16$).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.026	0.024	0.024	0.000	0.098	0.002	0.024	0.044
S	29.957	29.957	0.167	29.456	30.333	29.844	29.957	30.070
As	0.008	0.000	0.013	0.000	0.061	0.000	0.000	0.016
Te *	0.506	0.514	0.052	0.426	0.603	0.469	0.514	0.554
Se	0.014	0.005	0.018	0.000	0.064	0.000	0.005	0.025
In	0.036	0.000	0.065	0.000	0.279	0.000	0.000	0.057
Ga	0.018	0.000	0.048	0.000	0.284	0.000	0.000	0.022
Fe	12.593	12.668	0.604	11.496	14.015	11.973	12.668	13.064
Pb	0.050	0.027	0.078	0.000	0.434	0.000	0.027	0.072
Sn	26.792	26.829	0.577	24.301	28.181	26.483	26.829	27.111
Zn	1.794	1.661	1.132	0.165	5.596	0.871	1.661	2.737
Cu	28.964	28.913	0.482	27.438	29.995	28.639	28.913	29.343
Ni	0.011	0.000	0.020	0.000	0.096	0.000	0.000	0.016
Co	0.012	0.007	0.015	0.000	0.061	0.000	0.007	0.022
Mn	0.008	0.000	0.016	0.000	0.067	0.000	0.000	0.010
Ag	0.101	0.078	0.086	0.000	0.464	0.044	0.078	0.130

Através da distribuição das concentrações multi-elementares das 80 análises pontuais é possível verificar que todos os elementos possuem distribuições assimétricas positivas, significando que a maioria das análises são caracterizadas por valores de concentração elementar superiores aos respectivos valores medianos (figura V.19). Os elementos que possuem concentração mediana próxima ou abaixo do limite de detecção, como o In (400 ppm), Ga (250 ppm), Ni (500 ppm), As (300 ppm) e Mn (300 ppm), devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.26).

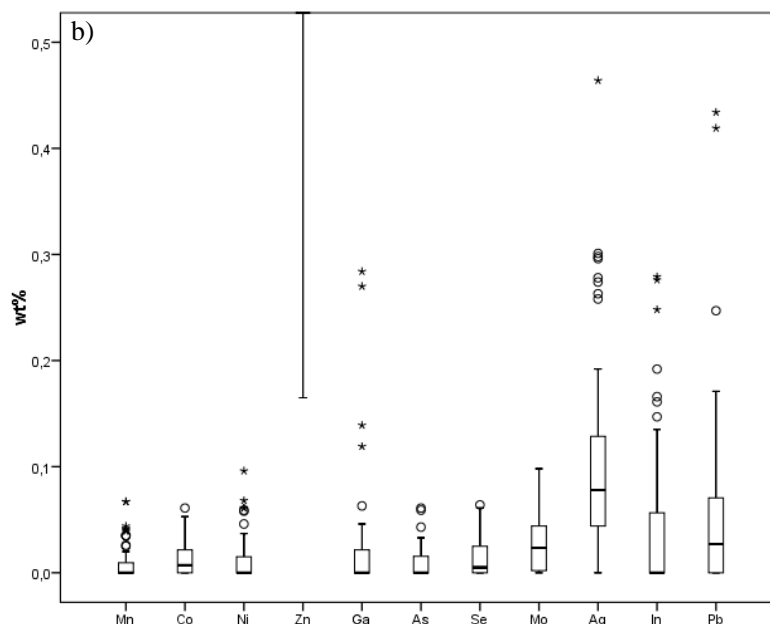


Figura V.19 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de estanita I (n=80).

Em suma, a estanita I é caracterizada pela composição mediana: (Cu_{1.948} Zn_{0.048} Ag_{0.003} Mo_{0.001}) (Fe_{0.971} Zn_{0.029}) (Sn_{0.967} Zn_{0.032}) S_{3.999}.

A segunda geração de deposição de estanita é caracterizada por valores medianos de concentração em Zn iguais a 1.026 wt%, constituindo o único elemento maior incorporado pela estanita II. Ao nível dos elementos traço, a Ag é o mais expressivo, ocorrendo com concentração mediana de 0.086 wt%, seguido de Mo, Co, Se, Mn, Pb e As, por esta ordem de relevância (figura V.20). Como acontece na estanita I, os valores em Te não são estatisticamente representativos, uma vez que foram calculados a partir das 19 análises pontuais que incluíam o Te no perfil analítico. Ainda assim, é importante salientar que essas análises são caracterizadas por valores de concentração mediana de 0.415 wt% em Te, constituindo um elemento menor significativo na estanita II (tabela V.27).

Tabela V.27 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a estanita II, em wt% (n=74; *n=19).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Mo	0.021	0.017	0.022	0.000	0.079	0.000	0.017	0.035
S	29.942	29.922	0.197	29.390	30.638	29.822	29.922	30.033
As	0.015	0.002	0.021	0.000	0.098	0.000	0.002	0.026
Te *	0.425	0.415	0.071	0.294	0.615	0.386	0.415	0.458
Se	0.015	0.007	0.025	0.000	0.139	0.000	0.007	0.020
Ge	0.008	0.000	0.015	0.000	0.060	0.000	0.000	0.011
In	0.019	0.000	0.038	0.000	0.184	0.000	0.000	0.032
Ga	0.017	0.000	0.034	0.000	0.150	0.000	0.000	0.020
Fe	12.771	12.776	0.493	11.490	13.980	12.451	12.776	13.128
Pb	0.037	0.006	0.061	0.000	0.291	0.000	0.006	0.052
Sn	26.873	26.809	0.713	25.603	28.893	26.381	26.809	27.240
Zn	1.018	1.026	0.566	0.142	3.736	0.693	1.026	1.278
Cu	29.294	29.376	0.412	28.327	30.259	28.976	29.376	29.574
Ni	0.017	0.000	0.036	0.000	0.218	0.000	0.000	0.021
Co	0.013	0.008	0.017	0.000	0.092	0.000	0.008	0.021
Mn	0.018	0.007	0.029	0.000	0.148	0.000	0.007	0.023
Ag	0.163	0.086	0.265	0.000	1.694	0.037	0.086	0.135

O gráfico da distribuição das concentrações elementares obtidas nas 74 análises pontuais referentes à estanita II evidenciam que todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva, excluindo o Zn em que a assimetria é negativa. Desta forma, a maioria das análises é caracterizada por valores de concentração superior aos valores medianos de todos os elementos, com excepção do Zn em que a maioria dos valores de concentração é inferior ao valor mediano (figura V.20). Os elementos que possuem concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o In (400 ppm), Ni (500 ppm), Ga (250 ppm) e Ge (150 ppm), e distribuição assimétrica positiva, devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.27).

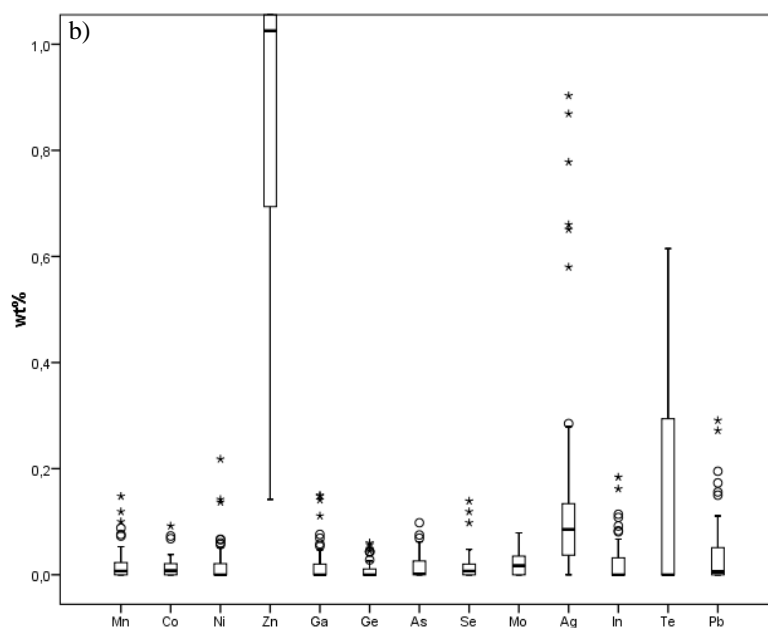


Figura V.20 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de estanita II ($n=74$).

A composição mediana da estanita II é: $(\text{Cu}_{1.981} \text{Zn}_{0.015} \text{Ag}_{0.003} \text{Mo}_{0.001}) (\text{Fe}_{0.980} \text{Zn}_{0.02}) (\text{Sn}_{0.968} \text{Zn}_{0.032}) \text{S}_{3.998}$.

Conclui-se que a incorporação significativa de Zn e Ag é comum a ambas as gerações de estanita, sendo possível distingui-las através de duas tendências preferenciais de incorporação. Projectando o somatório das concentrações dos catiões idealmente incorporados pela estanita (Cu, Fe e Sn) contra a concentração de Zn, em *a.p.f.u.*, verifica-se que: (i) este elemento ocupa todas as posições estruturais catiónicas (figura V.21); e (ii) a estanita I apresenta variação composicional maior que a estanita II, podendo alcançar valores mais baixos em Cu, Fe e Sn e consequentemente mais elevados em Zn (cerca de 3.6 *a.p.f.u.* de Cu+Fe+Sn e 0.36 *a.p.f.u.* em Zn).

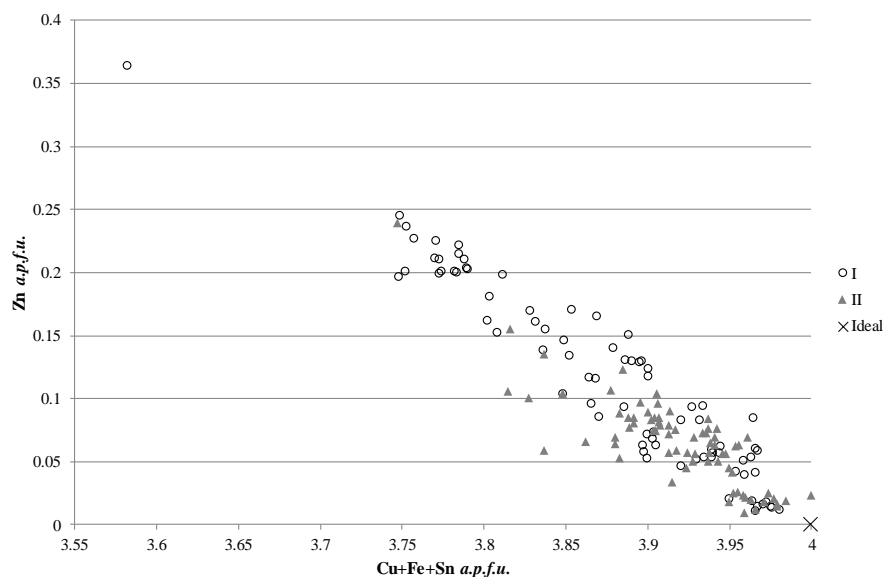


Figura V.21 – Somatório de concentrações de Cu, Fe e Sn vs. Zn em ambas gerações de estanita, em a.p.f.u.

Recorrendo à projecção Zn versus Ag (em a.p.f.u.), é legítimo concluir que a segunda geração de esfalerite (caracterizada por menores concentrações de Zn) é a que tendencialmente apresenta maiores concentrações em Ag, podendo alcançar perto de 0.07 a.p.f.u. de Ag (figura V.22).

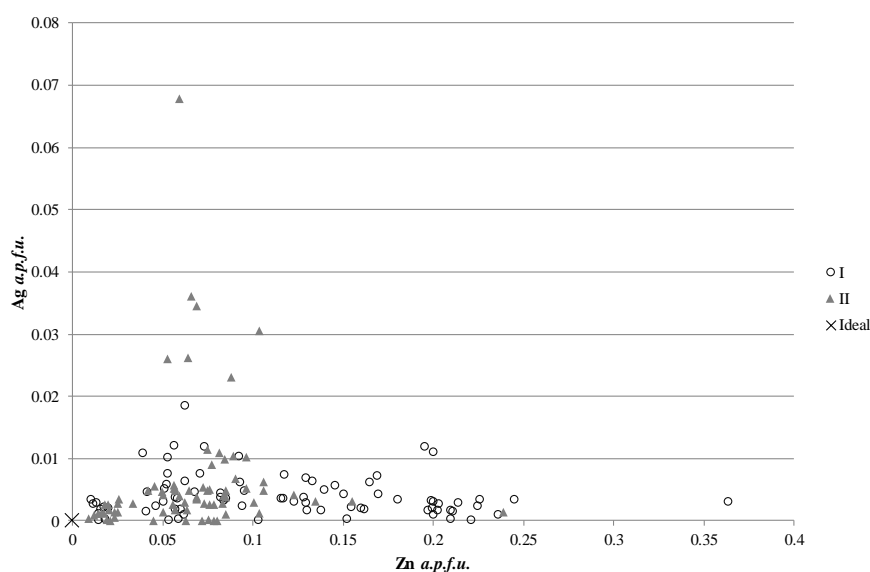


Figura V.22 – Concentração de Zn vs. Ag em ambas gerações de estanita, em a.p.f.u.

V.3.2. Espécies de Bi e/ou Ag

Benjaminite ($\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$)

Obtiveram-se 4 análises de benjaminite, caracterizadas por concentrações médias em Pb, Zn e Sb em torno de 5.476 wt%, 1.377 wt% e 1.363 wt%, respectivamente. À escala dos elementos menores e traço, evidenciam-se o Fe, Cu, Cd, Se, Co, Ni, Au e Mn, por esta ordem de importância relativa (tabela V.28). Os valores médios de concentração do Cd, Ni, Co, Mn e Au não devem ser considerados como estatisticamente significativos, uma vez que são inferiores aos respectivos valores de desvio-padrão.

Tabela V.28 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a benjaminite I, em wt % (n=4).

	S	Se	Bi	Sb	Fe	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Au	Ag
Média	17.728	0.037	59.539	1.363	0.365	5.476	0.073	1.377	0.079	0.011	0.014	0.007	0.011	14.865
Desvio Padrão	0.135	0.012	2.833	0.346	0.099	2.883	0.080	0.639	0.061	0.022	0.019	0.014	0.017	1.428
Mínimo	17.537	0.030	56.757	1.055	0.224	3.124	0.000	0.895	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	13.171
Máximo	17.835	0.055	62.375	1.775	0.451	9.574	0.167	2.317	0.132	0.044	0.040	0.027	0.035	16.616

Face aos dados disponíveis, a benjaminite I será descrita pela composição média seguinte: (Ag_{2.905} Cu_{0.026}) (Bi_{6.005} Pb_{0.557} Zn_{0.444} Fe_{0.138} Cd_{0.014}) (S_{11.653} Sb_{0.236} Se_{0.01}).

Canfieldite (Ag₈SnS₆)

Como referido anteriormente na síntese petrográfica, identificaram-se duas gerações de canfieldite. Relativamente à canfieldite I obteve-se apenas uma análise pontual, caracterizada pela ocorrência de Zn com concentração de 1.699 wt%. Ao nível dos elementos menores e traço, ocorrem Fe, Cu, As, Mo e Co, por esta ordem de importância relativa (tabela V.29).

Tabela V.29 – Dados de química mineral obtidos para a canfieldite I.

	Mo	Sn	As	Zn	Cu	Co	Fe	Ag	S
N	1	1	1	1	1	1	1	1	1
wt%	0.015	10.699	0.072	1.699	0.345	0.008	0.410	72.565	17.902

A composição química da canfieldite I vem expressa por: (Ag_{7.223} Mo_{0.002} Zn_{0.279} Cu_{0.058} Co_{0.002} Fe_{0.079}) (Sn_{0.969} As_{0.01}) S₆.

Obtiveram-se 5 análises pontuais referentes à segunda geração de canfieldite, apresentando valores médios de concentração de 0.735 wt% e 0.128 wt% em Cu e Fe, respectivamente; no que diz respeito aos elementos traço, o As e o Pb destacam-se com concentrações médias de 0.04 wt% e 0.037 wt%, respectivamente, seguindo-se o Au, Ge e Mn por esta ordem de relevância. Dentro dos elementos traço, apenas o valor médio de concentração do Au é representativo, uma vez que é o único que se encontra acima do valor de desvio padrão (tabela V.30).

Tabela V.30 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a canfieldite I, em wt% (n=5).

	Sn	Ge	As	Pb	Cu	Fe	Mn	Au	Ag	S
Média	11.828	0.005	0.040	0.037	0.735	0.128	0.005	0.015	69.979	19.474
Desvio Padrão	0.773	0.006	0.049	0.052	0.531	0.059	0.006	0.014	2.207	0.953
Mínimo	10.781	0.000	0.000	0.000	0.109	0.054	0.000	0.000	67.770	17.976
Máximo	12.753	0.013	0.117	0.126	1.333	0.201	0.012	0.030	73.065	20.448

A composição química média resultante para a canfieldite II assume a forma: (Ag_{6.408} Cu_{0.114} Fe_{0.023}) (Sn_{0.984} As_{0.005}) S_{5.999}.

Em suma, as análises obtidas para ambas as gerações de canfieldite registam deficiência de cátions relativamente à composição ideal. Uma vez que a canfieldite pertence ao grupo da argirodite (cuja fórmula geral é $A^{m+}_{(12-n-y)/m} D^{n+} X^{2-}_{6-y} Z_y$), tal deficiência pode ser justificada pela incorporação de cátions divalentes na posição estrutural idealmente ocupada pela Ag (posição A), daqui resultando uma diminuição do total de átomos nesta mesma posição de coordenação.

Matildite (AgBiS₂)

Através do trabalho de microsonda electrónica foi possível caracterizar a composição química das duas gerações de matildite descritas anteriormente. Adquiriram-se 18 análises referentes à geração I (tabela V.31), onde é possível colocar em evidência a importância dos elementos menores e traço,

nomeadamente: (i) Fe, Cu e Zn com concentrações medianas de 0.136 wt%, 0.083 wt% e 0.074 wt%, respectivamente; e (ii) Se, Sn, Ni e Mn, por esta ordem de importância relativa (figura V.23).

Tabela V.31 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a matildite I, em wt% (n=18).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	16.917	16.884	0.246	16.355	17.500	16.794	16.884	17.061
Se	0.082	0.037	0.151	0.000	0.661	0.002	0.037	0.094
Bi	55.886	55.987	1.228	52.541	57.746	55.191	55.987	56.810
Sb	0.008	0.000	0.017	0.000	0.052	0.000	0.000	0.008
Fe	0.196	0.136	0.169	0.025	0.589	0.090	0.136	0.243
Sn	0.201	0.010	0.686	0.000	2.912	0.000	0.010	0.039
Zn	0.266	0.074	0.338	0.000	0.973	0.000	0.074	0.429
Cu	0.159	0.083	0.246	0.000	0.950	0.020	0.083	0.163
Ni	0.014	0.003	0.020	0.000	0.061	0.000	0.003	0.022
Co	0.008	0.000	0.013	0.000	0.038	0.000	0.000	0.017
Mn	0.006	0.001	0.009	0.000	0.026	0.000	0.001	0.011
Ag	27.142	27.393	0.977	24.372	28.115	27.008	27.393	27.734

Recorrendo à distribuição das concentrações elementares das 18 análises (figura V.23), verifica-se que todos os elementos manifestam distribuição assimétrica positiva, significando que a maioria das concentrações obtidas são superiores aos valores medianos, em todos os elementos. Os elementos que apresentam concentração mediana próxima ou abaixo do limite de detecção, como o Sb (400 ppm) e o Co (300 ppm), devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.31).

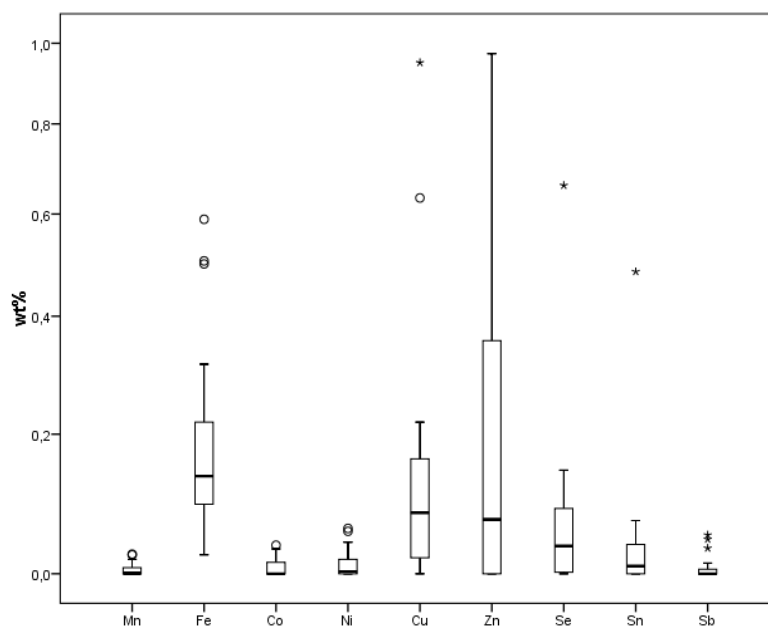


Figura V.23 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de matildite I, com o eixo horizontal logarítmico (n=18).

Face às análises obtidas, a matildite I pode ser descrita pela composição mediana: $(\text{Ag}_{0.964} \text{Bi}_{1.017} \text{Fe}_{0.009} \text{Cu}_{0.005}) (\text{S}_{1.999} \text{Se}_{0.002})$.

No que diz respeito à matildite II, obtiveram-se 23 análises pontuais caracterizadas por concentrações medianas de 0.11 wt% e 0.06 wt% em Fe e Se, respectivamente (tabela V.32). O Fe e o Se correspondem

aos elementos menores e traço com maior expressão, seguindo-se o Cu, Mn, Ni, Zn, Sb e Au, por esta ordem de significância (figura V.24).

Tabela V.32 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a matildite II, em wt% (n=23).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	16.778	16.986	0.736	13.892	17.295	16.804	16.986	17.156
Se	0.517	0.060	1.369	0.000	6.156	0.021	0.060	0.224
Bi	55.374	55.573	0.625	53.969	56.264	54.748	55.573	55.768
Sb	0.017	0.000	0.040	0.000	0.186	0.000	0.000	0.023
Fe	0.377	0.110	0.537	0.009	1.649	0.046	0.110	0.597
Zn	0.054	0.001	0.118	0.000	0.486	0.000	0.001	0.030
Cu	0.103	0.036	0.203	0.000	0.937	0.003	0.036	0.131
Ni	0.017	0.006	0.022	0.000	0.070	0.000	0.006	0.029
Mn	0.013	0.013	0.013	0.000	0.033	0.000	0.013	0.024
Au	0.013	0.000	0.020	0.000	0.064	0.000	0.000	0.030
Ag	27.843	28.053	0.776	25.894	28.859	27.423	28.053	28.422

A distribuição dos valores de concentração multi-elementares (figura V.24) mostra que, com excepção da distribuição normal revelada pelo Mn, todos os elementos manifestam distribuição assimétrica positiva. Desta forma, enquanto o número de análises com concentrações em Mn superiores e inferiores ao valor mediano é igual, para os restantes a maioria dos valores de concentração obtidos são superiores aos respectivos valores medianos. O Sb e o Au devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil, uma vez que apresentam concentração mediana próxima ou abaixo do limite de detecção (400 ppm e 350 ppm, respectivamente) e distribuição assimétrica positiva (tabela V.32).

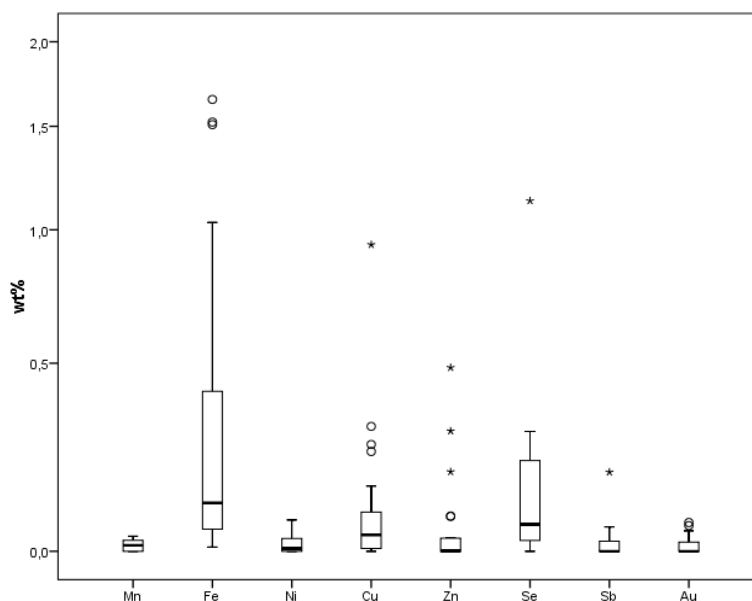


Figura V.24 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de matildite II, com o eixo horizontal logarítmico (n=18).

A segunda geração de matildite apresenta composição química mediana: (Ag_{0.982} Bi_{1.004} Fe_{0.007}) (S₂ Se_{0.003}).

Os principais catiões incorporados nas estruturas da matildite I e II são o Fe, Cu, Zn e Mn. De forma a entender os vectores de substituição catiónica envolvidos verificou-se primeiramente o défice existente em Ag (nas composições medianas) nas duas gerações e excesso de Bi apenas na matildite I. Recorrendo

à projecção das concentrações em a.p.f.u. do Bi *versus* Ag (figura V.25) verifica-se que: (i) o excesso de Bi, por si só, não é suficiente para compensar o défice existente na posição estrutural da Ag; e (ii) existem várias análises pontuais das duas gerações de matildite em que tanto o Bi como a Ag se encontram em défice, não sendo suficientes para preencher as respectivas posições estruturais.

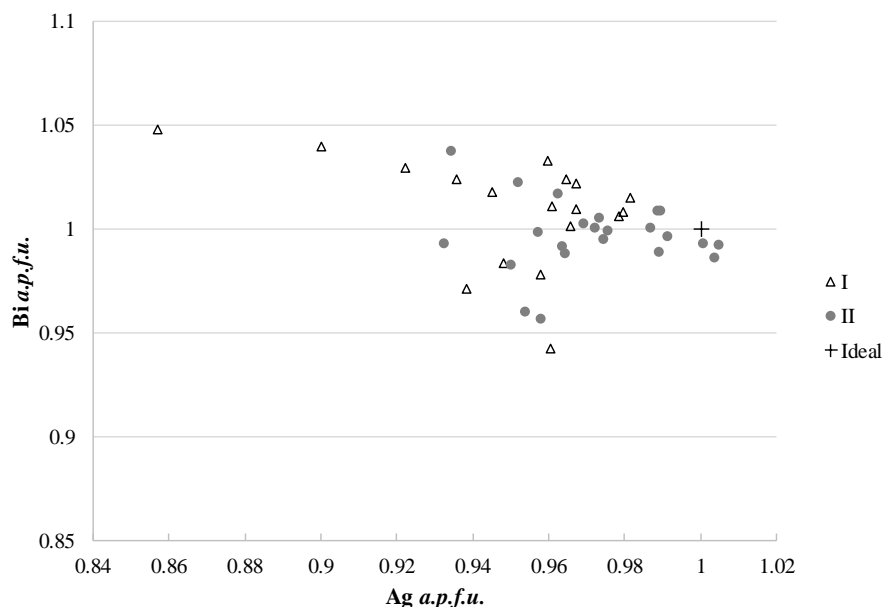
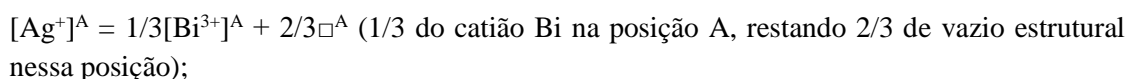
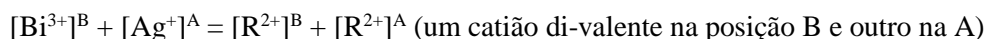
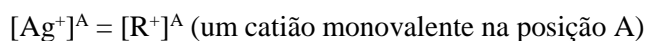


Figura V.25 – Concentração de Ag vs. Bi em ambas gerações de matildite, em a.p.f.u.

Assim sendo, a incorporação catiónica em ambas as gerações de matildite não é simples, tendo-se recorrido à demonstração matemática dos processos envolvidos. Sabendo que a composição ideal da matildite é $[Ag]^A [Bi]^B [S_2]^C$, deduz-se que:

- 1) Existem 3 processos de substituição potencialmente envolvidos:



- 2) Ou seja, $3[Ag^+]^A + [Bi^{3+}]^B = [R^+]^A + [R^{2+}]^A + 1/3[Bi^{3+}]^A + 2/3\Box^A + [R^{2+}]^B \leftrightarrow 3Ag + Bi = Cu + 2(Zn, Fe, Mn) + 1/3Bi + 2/3\Box^A$;
- 3) Substituindo as incógnitas pelos catiões incorporados, obtém-se: $3Ag + 2/3Bi = Cu + 2(Zn, Fe, Mn) + 2/3\Box^A$.

Através da projecção da equação dos vectores de substituição catiónica na matildite I e II (equação 3), verifica-se que existem dois vectores de incorporação principais, independentes das gerações de deposição, os quais podem ser justificados pela existência de gradientes químicos locais (figura V.26). Resumindo, a substituição catiónica que ocorre nas duas gerações de matildite é dupla e, por vezes, em cascata, incidindo sobre a posição idealmente ocupada pela Ag. Quando é dupla, existe défice de Ag e Bi na estrutura mineral e então o Cu, Fe, Zn e Mn ocupam as suas posições (sendo a posição da Ag preferencialmente ocupada pelo Cu monovalente); quando se trata de uma substituição em cascata, existe Ag em défice e Bi em excesso, que tende a ocupar a posição estrutural da Ag juntamente com os restantes catiões.

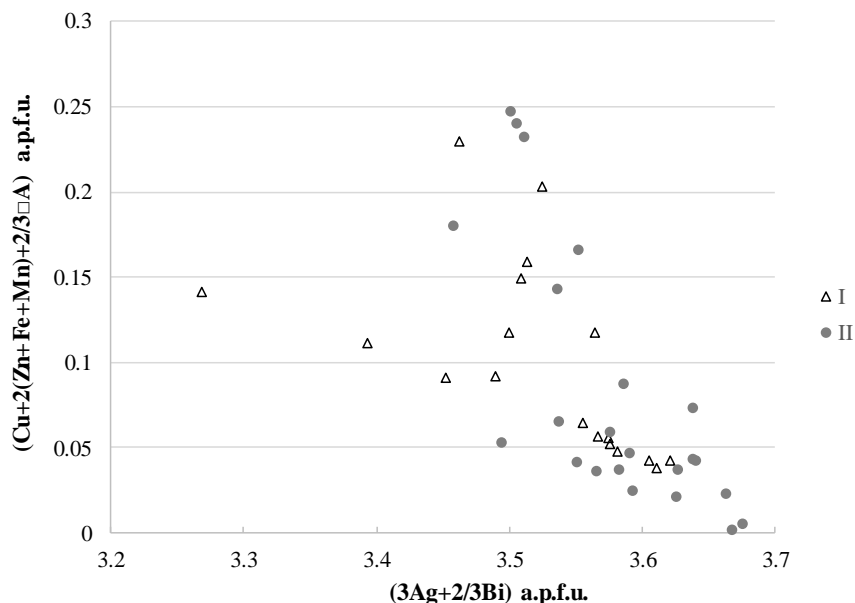


Figura V.26 – Projecção dos principais vectores de incorporação cationica nas duas gerações de matildite, em a.p.f.u.

Pavonite (AgBi_3S_5)

Obtiveram-se 4 análises pontuais de pavonite, sendo caracterizadas por concentrações médias de Pb, Sb e Zn em torno de 4.163 wt%, 0.919 wt% e 0.813 wt%, respectivamente; como elementos menores e traço salientam-se o Fe, Cu, Cd, Se, Co e Au, por esta ordem de importância relativa (tabela V.33). Os valores médios de concentração do Cd e do Au poderão não ser representativos, uma vez que são menores que o valor de desvio padrão.

Tabela V.33 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos para a pavonite I, em wt% (n=4).

	S	Se	Bi	Sb	Fe	Pb	Cd	Zn	Cu	Co	Au	Ag
Média	17.813	0.038	63.164	0.919	0.274	4.163	0.045	0.813	0.174	0.019	0.009	13.088
Desvio Padrão	0.217	0.012	6.374	0.647	0.180	3.961	0.081	0.517	0.140	0.017	0.012	2.523
Mínimo	17.537	0.030	56.757	0.000	0.044	0.086	0.000	0.060	0.062	0.000	0.000	9.511
Máximo	18.068	0.055	71.974	1.520	0.451	9.574	0.167	1.194	0.378	0.040	0.026	15.138

A pavonite I é caracterizada pela composição média: $(\text{Ag}_{1.062} \text{Bi}_{2.646} \text{Pb}_{0.176} \text{Zn}_{0.109} \text{Fe}_{0.043} \text{Cu}_{0.024} \text{Cd}_{0.004}) (\text{S}_{4.862} \text{Sb}_{0.066} \text{Se}_{0.004})$.

Gustavite ($\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$)

Obtiveram-se 3 análises pontuais de gustavite, denotando-se a importância do Sb, Fe, Se, Cu, Sn, Zn, Ga e Ge como elementos menores e traço, segundo esta ordem relativa (tabela V.34). Apenas o Se e o Ga apresentam valores médios de concentração acima do valor de desvio padrão, e por isso mesmo são os mais significativos do ponto de vista estatístico.

Tabela V.34 – Dados estatísticos dos dados obtidos, em wt%, para a gustavite I (n=3).

	S	Se	Bi	Sb	Ga	Fe	Pb	Sn	Zn	Cu	Ag
Média	16.687	0.293	52.823	0.329	0.011	0.305	18.881	0.080	0.041	0.131	9.391
Desvio Padrão	0.182	0.146	1.312	0.463	0.010	0.383	0.589	0.107	0.071	0.227	0.229
Mínimo	16.509	0.178	51.325	0.003	0.000	0.072	18.284	0.000	0.000	0.000	9.252
Máximo	16.873	0.457	53.769	0.859	0.020	0.747	19.462	0.201	0.123	0.393	9.655

Considerando as análises pontuais obtidas, a gustavite I pode ser descrita pela composição média: $\text{Pb}_{1.037} (\text{Ag}_{0.99} \text{Cu}_{0.024}) (\text{Bi}_{2.875} \text{Fe}_{0.062} \text{Sn}_{0.008}) (\text{S}_{5.92} \text{Se}_{0.042} \text{Sb}_{0.031})$.

V.4. Ligas Metálicas

V.4.1. Bismuto Nativo

No que diz respeito a ligas metálicas, apenas foi identificado bismuto nativo no decorrer do presente trabalho. Obtiveram-se 52 análises pontuais repartidas por 3 gerações de deposição distintas. Da geração Ib foi possível adquirir apenas uma análise pontual, caracterizada por valores de concentração significativos em Zn e Cu, iguais a 0.202wt% e 0.101 wt%, respectivamente. Ao nível dos elementos traço, o Sb destaca-se com concentração de 0.073 wt%, seguido de Fe, Sn, Se, Ga, Ag e S, por esta ordem de relevância (tabela V.35).

Tabela V.35 – Dados obtidos para a geração Ib de bismuto nativo.

	S	Se	Bi	Sb	Ga	Fe	Sn	Zn	Cu	Ag
N	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
wt%	0.006	0.027	100.486	0.073	0.015	0.037	0.028	0.202	0.101	0.014

O bismuto nativo Ib apresenta composição química: (Bi_{0.986} Zn_{0.006} Cu_{0.003} Fe_{0.001} Se_{0.001} Sb_{0.001}).

Foram obtidas 33 análises da geração de deposição Ic (tabela V.36), caracterizadas por valores medianos de concentração iguais a 0.083wt% e 0.082 wt% em Fe e Zn, respectivamente, correspondendo aos elementos traço mais significativos. Seguem-se o Sb, Cu, Ag e Se, por esta ordem de importância relativa (figura V.27).

Tabela V.36 – Estatística descritiva dos dados obtidos, em wt%, para a geração Ic de bismuto nativo (n=33).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
S	0.104	0.000	0.320	0.000	1.494	0.000	0.000	0.011
Se	0.012	0.006	0.019	0.000	0.084	0.000	0.006	0.014
Bi	98.950	99.181	1.662	94.882	101.519	98.042	99.181	100.041
Sb	0.055	0.030	0.058	0.000	0.203	0.006	0.030	0.083
Ga	0.015	0.000	0.034	0.000	0.140	0.000	0.000	0.017
Fe	0.265	0.083	0.491	0.008	2.562	0.053	0.083	0.216
Zn	0.182	0.082	0.250	0.000	1.233	0.034	0.082	0.244
Cu	0.101	0.025	0.237	0.000	1.261	0.000	0.025	0.092
Ni	0.016	0.000	0.026	0.000	0.094	0.000	0.000	0.025
Au	0.018	0.000	0.047	0.000	0.217	0.000	0.000	0.013
Ag	0.048	0.022	0.122	0.000	0.708	0.000	0.022	0.047

O gráfico da distribuição das concentrações elementares obtidas de bismuto nativo Ic (figura V.27) permite verificar que todos os elementos apresentam padrão de distribuição assimétrico positivo. Assim sendo, a maioria dos valores de concentração obtidos em todos os elementos são superiores ao respectivo valor mediano. Nos casos do Ni, Ga, Au, S e Co, uma vez que têm concentração mediana próxima ou inferior ao limite de detecção (650 ppm, 250 ppm, 400 ppm, 400 ppm, 100 ppm e 350 ppm, respectivamente) e distribuição assimétrica positiva, devem ser caracterizados estatisticamente pelo valor do 3º quartil (tabela V.36).

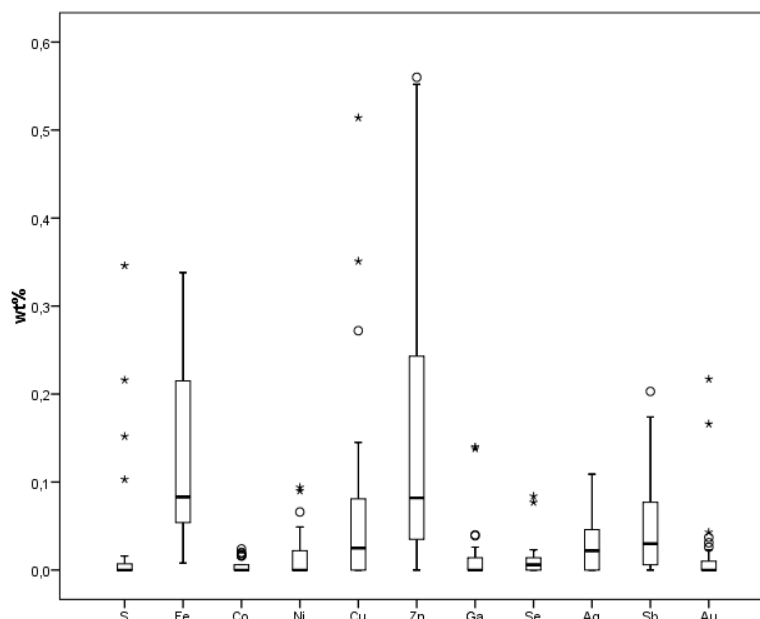


Figura V.27 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de bismuto nativo Ic (n=33).

A geração Ic de bismuto nativo apresenta composição mediana: (Bi_{0.992} Fe_{0.003}).

Por fim, para a geração II de bismuto nativo adquiriram-se 18 análises pontuais caracterizadas por destaque considerável do Fe e Sb em relação aos restantes elementos traço, ocorrendo com concentrações medianas de 0.078 wt% e 0.0041 wt%, respectivamente (tabela V.37). Seguem-se o Zn, Se, Ni, Ag e Au, por esta ordem de relevância (figura V.28).

Tabela V.37 – Estatística descritiva dos dados obtidos, em wt%, para a geração II de bismuto nativo (n=18).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Se	0.019	0.019	0.016	0.000	0.048	0.000	0.019	0.032
Bi	98.920	98.798	1.037	97.521	100.723	97.877	98.798	99.797
Sb	0.057	0.041	0.062	0.000	0.208	0.002	0.041	0.096
Ga	0.006	0.000	0.011	0.000	0.035	0.000	0.000	0.009
Fe	0.184	0.078	0.182	0.004	0.586	0.041	0.078	0.356
Sn	0.008	0.000	0.013	0.000	0.039	0.000	0.000	0.023
Zn	0.177	0.027	0.323	0.000	1.189	0.000	0.027	0.185
Cu	0.088	0.000	0.225	0.000	0.943	0.000	0.000	0.057
Ni	0.015	0.014	0.016	0.000	0.043	0.000	0.014	0.031
Co	0.003	0.000	0.006	0.000	0.023	0.000	0.000	0.005
Au	0.008	0.005	0.009	0.000	0.023	0.000	0.005	0.017
Ag	0.023	0.013	0.028	0.000	0.079	0.000	0.013	0.052

Recorrendo à projecção da distribuição das concentrações elementares das 18 análises pontuais (figura V.28) verifica-se que todos os elementos possuem um padrão de distribuição assimétrico positivo, com excepção do Se que apresenta distribuição normal. Assim sendo, a maioria das análises obtidas são caracterizadas por valores de concentração, em todos os elementos (exceptuando o Se), superiores aos respectivos valores medianos. Perante o padrão de distribuição observado, os elementos que ocorrem com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o Ga (250 ppm), Sn (400 ppm), Cu (550 ppm) e Co (350 ppm), devem ser caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor de 3º quartil (tabela V.37).

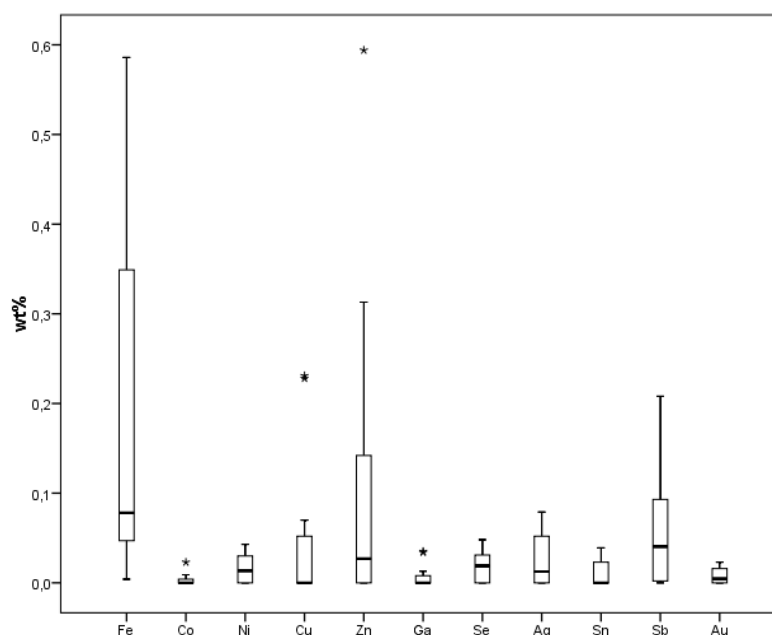


Figura V.28 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de bismuto nativo II ($n=18$).

Em suma, o bismuto nativo II tem composição mediana igual a: $(\text{Bi}_{0.994} \text{Fe}_{0.003} \text{Sb}_{0.001})$.

V.5. Carbonatos

As observações petrográficas permitiram identificar 7 gerações de carbonatos distribuídas pelos estádios de deposição A, C, D e Z.F. (figura IV.12). Foi possível caracterizar a variabilidade composicional de 5 destas gerações através de um total de 416 análises pontuais. A projecção destas análises no sistema ternário MgCO_3 - CaCO_3 - FeCO_3 (figura V.29) revela que as 5 gerações de carbonatos correspondem a duas gerações de siderite (II e III), duas gerações de dolomite (Ia e Ib) e uma geração de calcite (I). As duas gerações de siderite consistem em siderites magnésíferas, apresentando desvios significativos na direcção da magnesite (MgCO_3). A siderite II é caracterizada por um grupo composicional principal próximo da composição ideal da siderite (FeCO_3), apresentando valores máximos de Mg perto de 15%; esta geração apresenta ainda um sub-grupo composicional correspondente a siderites precipitadas na fase final do E.D.C. e no início do E.D.D., com desvios mais significativos na direcção da magnesite, podendo alcançar valores de cerca de 50% em Mg. A siderite III é caracterizada por uma menor variação composicional, apresentando valores de Mg entre 45-20%, e nunca se aproximando do termo ideal da siderite.

As duas gerações de dolomite são caracterizadas por desvios significativos na direcção da anquerite $[\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2]$, sendo estes mais expressivos na geração Ia. Enquanto a geração Ia apresenta valores em Fe variáveis entre cerca de 10% e 30%, a geração Ib manifesta uma variação composicional menor com valores de Fe entre 15% e 20%.

Por fim, a calcite I é caracterizada por um grupo com composição próxima da proporção ideal CaCO_3 , apresentando desvios pouco significativos na direcção da solução sólida dolomite-anquerite (cerca de 1.3% em Mg e 0.7% em Fe).

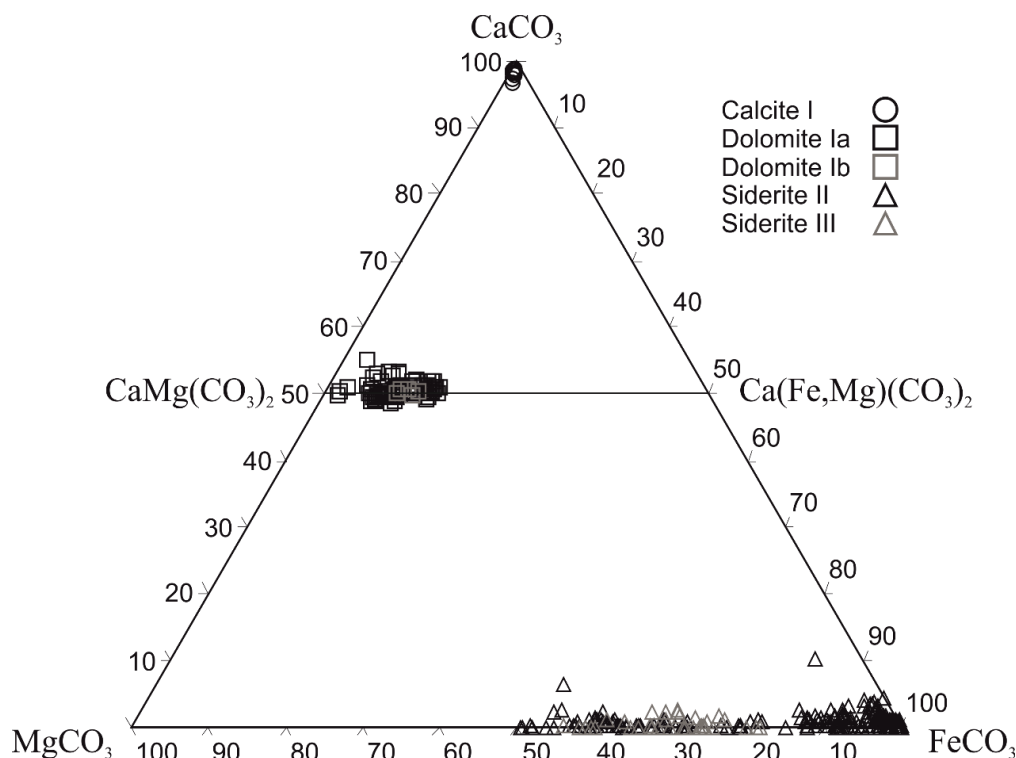


Figura V.29 – Projecção da totalidade de análises efectuadas em carbonatos no sistema ternário $MgCO_3$ - $CaCO_3$ - $FeCO_3$.

V.5.1. Siderite ($FeCO_3$)

A variação composicional das duas gerações de siderite foi caracterizada através de um total de 301 análises pontuais. Relativamente à siderite II obtiveram-se 261 análises pontuais caracterizadas por concentrações medianas de MgO e MnO iguais a 0.978 wt% e 0.738 wt%, respectivamente (tabela V.38). Dos restantes constituintes menores e traço destacam-se o CaO e o Ce_2O_3 ocorrendo com concentrações medianas de 0.190 wt% e 0.012 wt%, respectivamente, seguidos de SrO (figura V.30).

Tabela V.38 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a siderite II ($n=261$).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
Ta_2O_5	0.101	0.000	0.194	0.000	0.882	0.000	0.000	0.134
Nb_2O_5	0.047	0.000	0.092	0.000	0.466	0.000	0.000	0.062
CO_2	39.142	38.407	1.772	36.749	43.700	37.902	38.407	39.998
Lu_2O_3	0.086	0.000	0.164	0.000	0.829	0.000	0.000	0.122
Dy_2O_3	0.138	0.000	0.260	0.000	1.403	0.000	0.000	0.178
Nd_2O_3	0.076	0.000	0.149	0.000	0.945	0.000	0.000	0.088
Ce_2O_3	0.119	0.012	0.187	0.000	0.946	0.000	0.012	0.153
BaO	0.039	0.000	0.068	0.000	0.314	0.000	0.000	0.049
SrO	0.019	0.002	0.029	0.000	0.151	0.000	0.002	0.029
FeO	53.982	57.673	8.029	31.916	62.360	47.444	57.673	60.130
MnO	1.821	0.738	3.097	0.000	25.316	0.142	0.738	1.921
CaO	0.335	0.190	0.505	0.000	4.860	0.064	0.190	0.403
MgO	4.242	0.978	5.692	0.000	19.322	0.270	0.978	6.903

Recorrendo à projecção da distribuição das concentrações multi-elementares das 261 análises pontuais (figura V.30), verifica-se que todos os elementos possuem padrão de distribuição assimétrico positivo, o que significa que a maioria das análises obtidas são caracterizadas por valores de concentração superiores aos respectivos valores medianos. Perante o padrão de distribuição observado, os elementos que ocorrem com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o Dy (7200

ppm), Ta (4800 ppm), Lu (4200 ppm), Nd (4100 ppm), Nb (2500 ppm) e Ba (1500 ppm), são estatisticamente caracterizados pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.38).

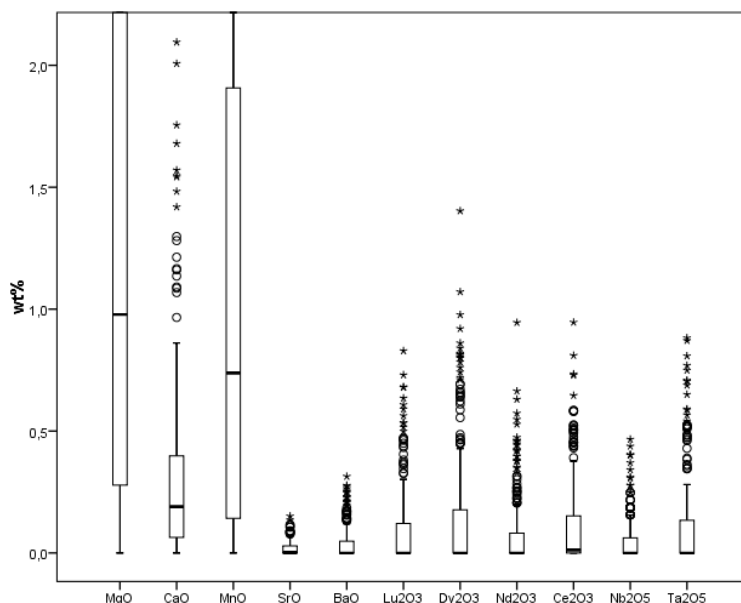


Figura V.30 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de siderite II (n=261).

A siderite II é descrita pela composição mediana: $(\text{Fe}_{0.955} \text{Mg}_{0.029} \text{Mn}_{0.012} \text{Ca}_{0.004}) \text{CO}_3$.

A composição da geração III de siderite foi caracterizada através de 40 análises pontuais (tabela V.39), revelando concentrações medianas significativas em MgO e MnO iguais a 10.522 wt% e 2.957 wt%, respectivamente. Ao nível dos constituintes traço, o CaO destaca-se com concentração mediana de 0.061 wt%, seguido de ZnO, Na₂O e Ce₂O₃, por esta ordem de relevância (figura V.31).

Tabela V.39 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a siderite III (n=40).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
TiO ₂	0.007	0.000	0.012	0.000	0.049	0.000	0.000	0.010
CO ₂	42.408	42.502	0.999	40.102	44.578	41.828	42.502	43.033
Ce ₂ O ₃	0.017	0.001	0.022	0.000	0.082	0.000	0.001	0.035
La ₂ O ₃	0.010	0.000	0.020	0.000	0.089	0.000	0.000	0.011
BaO	0.005	0.000	0.011	0.000	0.051	0.000	0.000	0.007
SrO	0.008	0.000	0.012	0.000	0.047	0.000	0.000	0.012
ZnO	0.060	0.025	0.133	0.000	0.726	0.000	0.025	0.040
FeO	45.867	45.863	3.115	39.335	53.113	44.490	45.863	47.258
MnO	3.234	2.957	1.282	1.229	7.493	2.426	2.957	3.821
CaO	0.261	0.061	0.371	0.008	1.253	0.030	0.061	0.409
MgO	11.047	10.522	2.620	6.722	17.090	9.300	10.522	12.351
Na ₂ O	0.013	0.010	0.012	0.000	0.040	0.003	0.010	0.021

Recorrendo à projecção das distribuições de concentração elementares para as 40 análises pontuais (figura V.31) é possível verificar que todos os constituintes menores e traço possuem distribuição assimétrica positiva, significando que a maioria das concentrações obtidas são superiores aos respectivos valores medianos de concentração. Assim sendo, os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o Sr (600 ppm), La (1700 ppm), Ti (750 ppm) e Ba (1500 ppm), são caracterizados estatisticamente pelo valor do 3º quartil (tabela V.39).

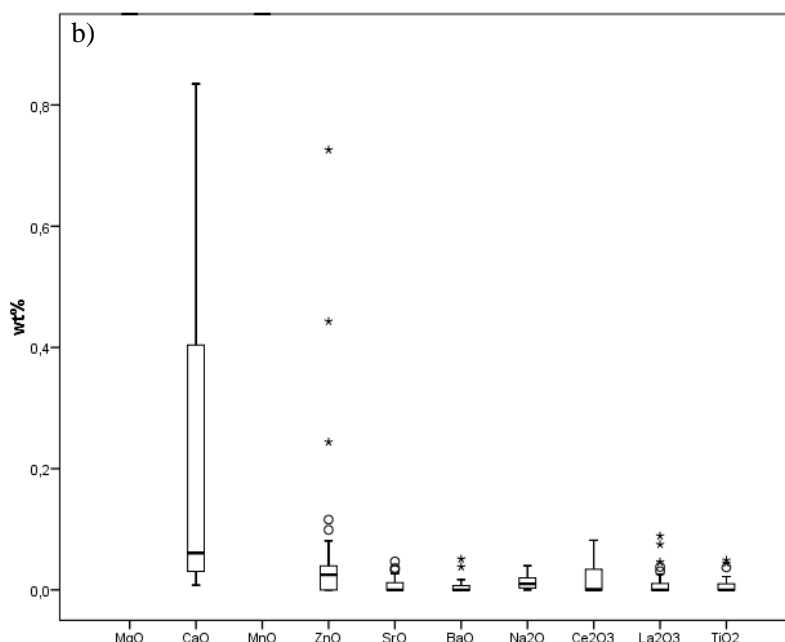


Figura V.31 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de siderite III (n=40).

A siderite III é caracterizada pela composição mediana: $(\text{Fe}_{0.722} \text{Mg}_{0.233} \text{Mn}_{0.04} \text{Ca}_{0.002}) \text{CO}_3$.

V.5.2. Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

A caracterização composicional das duas gerações de dolomite teve por base um total de 101 análises pontuais. No que diz respeito à geração Ia, adquiriram-se 96 análises pontuais, revelando concentrações medianas significativas em FeO e MnO, iguais a 6.915 wt% e 0.737 wt%, respectivamente (tabela V.40). Ao nível dos constituintes traço, o Ce_2O_3 destaca-se com concentração mediana de 0.015 wt%, seguido de Na_2O (figura V.32).

Tabela V.40 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a dolomite Ia (n=96).

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Q		
						25	50	75
CO_2	45.721	46.171	1.277	43.211	47.924	44.552	46.171	46.841
Lu_2O_3	0.075	0.000	0.147	0.000	0.708	0.000	0.000	0.093
Ce_2O_3	0.117	0.015	0.210	0.000	1.018	0.000	0.015	0.173
La_2O_3	0.048	0.000	0.075	0.000	0.309	0.000	0.000	0.074
FeO	7.073	6.915	2.205	1.353	11.151	5.538	6.915	9.158
MnO	0.911	0.737	0.676	0.067	5.546	0.573	0.737	1.019
CaO	29.040	29.202	0.798	26.874	30.632	28.436	29.202	29.624
MgO	16.493	16.322	1.706	13.724	21.280	15.108	16.322	17.831
Na_2O	0.016	0.007	0.022	0.000	0.102	0.000	0.007	0.025

A projecção das distribuições de concentração multi-elementar para as 96 análises pontuais de dolomite Ia, revela que todos os elementos possuem distribuição assimétrica positiva, significando que a maioria das concentrações obtidas é superior aos respectivos valores medianos de concentração (figura V.32). Assim sendo, os elementos com concentrações medianas próximas ou abaixo do limite de detecção, como o Lu (4200 ppm) e La (1700 ppm), são caracterizados estatisticamente pelo respectivo valor do 3º quartil (tabela V.40).

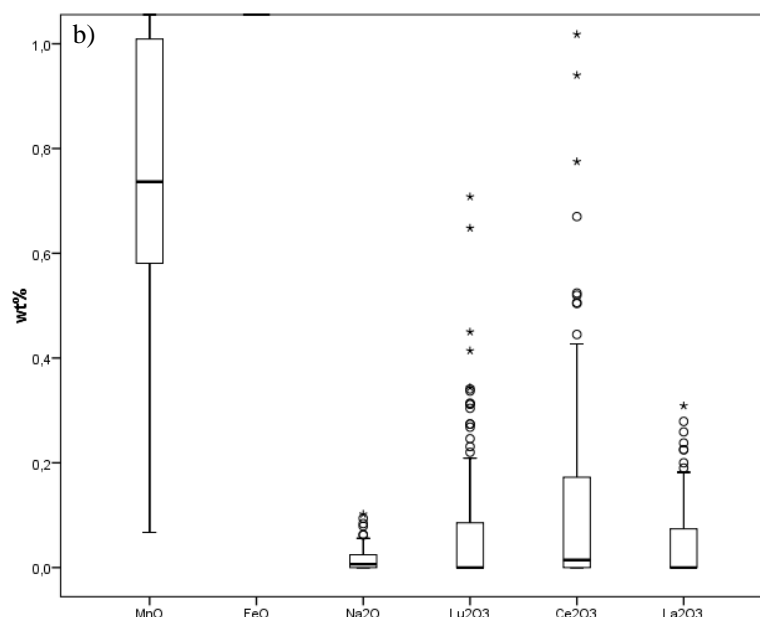


Figura V.32 – Distribuição de concentrações multi-elementares das análises pontuais de dolomite Ia (n=96).

A geração Ia da dolomite é descrita pela composição mediana: $(\text{Ca}_{1.009} \text{Mg}_{0.785} \text{Fe}_{0.187} \text{Mn}_{0.02}) (\text{CO}_3)_2$.

Foi possível adquirir apenas 5 análises pontuais da dolomite Ib, revelando concentrações médias significativas em FeO e MnO iguais a 8.033 wt% e 0.576 wt%, respectivamente. Ao nível dos constituintes traço, o ZnO destaca-se com concentração média de 0.023 wt%, seguido de La_2O_3 e Ce_2O_3 , por esta ordem de importância relativa (tabela V.41). É de salientar que o FeO e o MnO são os constituintes com maior representatividade estatística, uma vez que são os únicos que possuem concentração média superior aos respectivos valores de desvio-padrão.

Tabela V.41 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a dolomite Ib (n=5).

	CO_2	Ce_2O_3	La_2O_3	ZnO	FeO	MnO	CaO	MgO
Média	46.583	0.013	0.014	0.023	8.033	0.576	29.629	16.520
Desvio Padrão	0.465	0.020	0.016	0.049	0.788	0.042	0.148	0.534
Mínimo	45.855	0.000	0.000	0.000	7.305	0.528	29.402	16.001
Máximo	47.059	0.047	0.035	0.111	9.062	0.613	29.758	17.307

A dolomite Ib é caracterizada pela composição média: $(\text{Ca}_{0.998} \text{Mg}_{0.775} \text{Fe}_{0.211} \text{Mn}_{0.015}) (\text{CO}_3)_2$.

V.5.3. Calcite (CaCO_3)

Obtiveram-se 14 análises pontuais de calcite I, caracterizadas por concentrações médias significativas em MnO, MgO e FeO, iguais a 0.651 wt%, 0.514 wt% e 0.479 wt%, respectivamente. No que diz respeito aos restantes constituintes menores e traço, ordenam-se pela seguinte ordem de importância relativa: Ce_2O_3 , Dy_2O_3 , Lu_2O_3 , F, Nd_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Pr_2O_3 , La_2O_3 , ZrO, P_2O_5 , SrO, UO_3 , SiO_2 , BaO, PbO, Eu_2O_3 , Pa_2O_5 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , Na₂O, Al_2O_3 , TiO₂, Cl, K₂O e ThO₂ (tabela V.42). É importante referir que, ao nível dos constituintes menores e traço, apenas os seguintes apresentam concentração média superior aos respectivos valores de desvio-padrão e, consequentemente, representatividade estatística assegurada: MnO, MgO, FeO, Ce_2O_3 , Lu_2O_3 , P_2O_5 e SrO.

Tabela V.42 – Estatística descritiva dos dados de química mineral obtidos, em wt%, para a calcite I (n=14).

	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
UO ₃	0.037	0.057	0.000	0.192	Pr ₂ O ₃	0.079	0.117	0.000	0.368
Pa ₂ O ₅	0.027	0.041	0.000	0.142	Ce ₂ O ₃	0.288	0.247	0.000	0.882
Ta ₂ O ₅	0.132	0.178	0.000	0.515	La ₂ O ₃	0.076	0.087	0.000	0.252
Nb ₂ O ₅	0.113	0.115	0.000	0.376	Y ₂ O ₃	0.020	0.024	0.000	0.079
P ₂ O ₅	0.059	0.033	0.000	0.121	Al ₂ O ₃	0.012	0.017	0.000	0.042
ThO ₂	0.004	0.008	0.000	0.022	PbO	0.033	0.038	0.000	0.110
ZrO ₂	0.066	0.074	0.000	0.217	BaO	0.034	0.051	0.000	0.134
TiO ₂	0.011	0.021	0.000	0.065	SrO	0.049	0.037	0.000	0.095
SiO ₂	0.036	0.042	0.000	0.123	FeO	0.479	0.212	0.266	0.983
CO ₂	44.605	0.558	43.378	45.615	MnO	0.651	0.158	0.339	0.872
Lu ₂ O ₃	0.167	0.155	0.000	0.455	CaO	55.187	0.942	53.356	56.916
Yb ₂ O ₃	0.099	0.159	0.000	0.390	MgO	0.514	0.147	0.357	0.906
Dy ₂ O ₃	0.288	0.307	0.000	0.861	K ₂ O	0.009	0.010	0.000	0.032
Gd ₂ O ₃	0.098	0.164	0.000	0.525	Na ₂ O	0.018	0.031	0.000	0.097
Eu ₂ O ₃	0.033	0.063	0.000	0.226	Cl	0.010	0.015	0.000	0.047
Sm ₂ O ₃	0.026	0.046	0.000	0.130	F	0.162	0.230	0.000	0.648
Nd ₂ O ₃	0.145	0.240	0.000	0.749					

A calcite I é descrita pela composição média: (Ca_{0.971} Mg_{0.013} Mn_{0.009} Fe_{0.007}) CO₃.

VI. Discussão

Neste capítulo pretende-se interpretar de forma integrada os dados apresentados ao longo das secções anteriores juntamente com dados coligidos na bibliografia, procurando responder às questões colocadas na introdução do presente relatório de estágio. Com base nos dados de petrografia, é possível distinguir textural e mineralogicamente duas zonas principais na mina da Barroca Grande: a zona W (Sector 2 e 3) e a zona E (Sector 1 e 4). As diferenças entre as duas zonas ocorrem, essencialmente, no estágio de deposição inicial (E.D.A.), o que poderá indicar a contribuição de duas fontes distintas na génese do depósito da Panasqueira. A zona W compreende maior recorrência de deposição de fases minerais e é caracterizada pela prevalência de salbandas de topázio (existindo salbandas de moscovite apenas no sector 3), turmalinização intensa dos bordos dos filões, ocorrência de cassiterite (abundante) e volframite nas salbandas, e ainda ocorrência de pirrotite maciça no estágio de deposição principal de sulfuretos (E.D.B.). A zona E é caracterizada pela ocorrência de salbandas de moscovite (ausência de salbandas de topázio), turmalinização dos bordos dos filões de menor intensidade e menos frequente, ocorrência de volframite e ausência de cassiterite nas salbandas micáceas, bem como inexistência de pirrotite no estágio de deposição principal de sulfuretos (E.D.B.). No sector W foram colhidas amostras do preenchimento das falhas ENE-WSW e N-S, caracterizadas pela ocorrência abundante de siderite maciça, cassiterite, galena, esfalerite e pirite (Z.F.).

A síntese petrográfica macroscópica foi, posteriormente, complementada e detalhada pelas observações microscópicas e pela química mineral, resultando na identificação de novas fases minerais e consequente revisitação da sequência paragenética geral do depósito da Panasqueira. Em comparação com o quadro paragenético clássico de Kelly & Rye (1979), a grande diferença consiste na identificação de um maior número de fases minerais e recorrência de deposição, e na introdução de um evento de rejuvenescimento magmático-hidrotermal do sistema, assinalando o início do estágio que compreende a alteração da pirrotite (E.D.C.). O estudo de química mineral permitiu caracterizar a variação composicional de sulfuretos, sulfossais e carbonatos. A composição química destas fases é, geralmente, homogénea, não apresentando variações significativas tanto em função da sua distribuição espacial como ao longo da sequência evolutiva do sistema, com excepção da calcopirite, estanita e galena. Esta homogeneidade composicional é interpretada como indicadora do maior envolvimento de fluidos externos ao sistema magmatogénico aquando da deposição dos sulfuretos, sulfossais e carbonatos, conduzindo à diluição do sinal químico marcador da(s) fonte(s) metalíferas iniciais. Isto aplica-se de igual forma aos valores de temperatura, pressão, salinidade e assinaturas geoquímicas dos fluidos obtidos através de inclusões fluidas e isótopos estáveis medidos nestas fases, assim como no quartzo contemporâneo do preenchimento dos filões mineralizados. Esses dados não caracterizam a(s) fonte(s) dominante(s) de metais, mas sim a mistura com componentes externas ao sistema, como por exemplo fluidos metamórfico-derivados e/ou meteórico-derivados.

A interpretação integrada destes dados com os dados de inclusões fluidas e isótopos estáveis disponíveis na bibliografia (Kelly & Rye, 1979; Turpin *et al.*, 1981; Bussink, 1984; Polyá, 1989; Noronha, 1999 e Codeço, 2017), permitem a proposta de hipótese de trabalho para o refinamento da sequência evolutiva do sistema e do modelo metalogénico da Panasqueira. Na fase inicial de abertura dos filões terá ocorrido a contribuição de duas fontes metalíferas com assinaturas geoquímicas distintas. Os indicadores mineralógicos e texturais sugerem que a fonte dos metais no Sector W corresponde a um fluido magmático-derivado rico em $\mathbf{B+F\pm P}$, enquanto no Sector E consiste num fluido magmático-derivado caracterizado pela associação $\mathbf{F\pm P\pm B}$. A ocorrência e dominância de salbandas de topázio, precedidas por intensa turmalinização do encaixante, indiciam que a fonte metalífera do Sector W terá sido mais enriquecida nestes 3 componentes que a fonte do Sector E. Esta poderá ser a explicação para o maior enriquecimento em Sn (cassiterite) neste sector face ao sector E, uma vez que se trata de um metal com

afinidade geoquímica com o B e o F, particionando preferencialmente para fundidos residuais enriquecidos nestes elementos (e.g. Pollard *et al.*, 1987). O enriquecimento em B, juntamente com a sua composição isotópica nas turmalinas hidrotermais associadas à turmalinização dos bordos dos filões, é coerente com a proposta de um fluido magmático-hidrotermal como fonte metalífera inicial (Codeço, 2017).

A ocorrência de volframite I, no estágio de deposição principal de óxidos e silicatos (E.D.A.), em ambos os sectores, pode ser justificada pelo facto da sua origem e deposição (posterior à deposição de cassiterite I) não estar estritamente associada à fonte magmatogénica, mas sim denunciar o envolvimento de fluidos externos (potenciando o enriquecimento do sistema em W). Isto é compaginável com o facto das rochas graníticas das áreas tungstíferas raramente serem ricas em W, apresentando teores médios < 7 ppm (Derré *et al.*, 1982 e Noronha, 1983). Assim sendo, o fim da deposição de cassiterite e início da deposição de volframite poderá marcar o aumento da contribuição de fluidos externos ao “sistema granítico”, diluindo de forma variável os fluidos magmático-derivado remanescentes. A recorrência de eventos decorrente do escoamento de fluido e deposição mineral de curta duração é seguida por um episódio maior de abertura dos filões, ocorrendo a deposição maciça de quartzo (Ia e Ib), revelando a predominância da intervenção de fluidos externos ao “sistema granítico” mobilizados durante o arrefecimento da intrusão (assegurando assim, de forma eficiente, a advecção de massa e calor).

O estágio de deposição principal de sulfuretos (E.D.B.) é antecedido por um evento de fracturação principal e reabertura dos filões. A deposição principal de sulfuretos inicia-se com a instabilização da loellingite I + Bi⁰ Ia, por reacção com um fluido sobressaturado em S e Fe, e deposição de arsenopirite II + pirite IIa + Bi⁰ Ib. Sucede novo influxo de fluido, assinalado por um evento de fracturação local e precipitação de sulfuretos (pirrotite I, calcopirite II, pirite IIb, galena I, estanita I e esfalerite II) e sulfossais de Bi, Ag e Sn (Bi, Ag, Sn I). Neste estágio, a distinção dos dois sectores principais da mina é feita com base na abundância de pirrotite: no sector W a pirrotite I corresponde a uma espécie sulfuretada importante, existindo pirrotite maciça no preenchimento dos filões; por sua vez, no sector E a pirrotite ocorre apenas à escala microscópica, sob a forma de exsoluções em calcopirite II e esfalerite II. Esta observação sugere que as condições de pressão parcial de O₂ terão sido inferiores no sector W comparativamente ao Sector E, permitindo a estabilidade e deposição de pirrotite maciça.

A transição entre o E.D.B. e o E.D.C. é assinalada pela deposição de turmalina II + quartzo II, seguida de um evento de fracturação hidráulica (e consequente incremento de permeabilidade), sem abertura de filões, caracterizada pelo preenchimento de topázio II + moscovite II + apatite II + goyazite I + volframite II + cassiterite II ± sulfuretos. Este evento é interpretado como um episódio de rejuvenescimento magmático-hidrotermal do sistema, uma vez que a associação mineral corresponde a uma repetição (de curta duração e de menor escala) do início da actividade hidrotermal mineralizante (compreendido no E.D.A.). O rejuvenescimento magmático-hidrotermal conduziu ao aumento da pressão parcial de O₂, permitindo a deposição de fases oxidadas e fosfatadas e provocando a instabilização e alteração da pirrotite I. Como resultado desta alteração, o fluido hidrotermal volta a aumentar a concentração em Fe, conduzindo à deposição subsequente de marcassite I + pirite III ± siderite II ± magnetite I. Segue-se novo evento de fracturação local e deposição de estanita II + calcopirite III + Bi, Ag, Sn II + Bi⁰ II + galena II + esfalerite III ± pirrotite II. Esta associação mineral repete a que assinala a fase final do E.D.B., evidenciando nova preponderância de fluidos externos na evolução sequencial do sistema, face à contribuição do fluido magmático-derivado.

Posteriormente, ocorre novo evento de fracturação e/ou reabertura dos filões, iniciando-se o E.D.D.. O aumento de permeabilidade permite a circulação de fluidos aquo-carbónicos, conduzindo à alteração de topázio II, por reacção química com o fluido hidrotermal, e deposição de siderite II + clorite II. A composição química da geração II de clorite é caracterizada por desvios significativos na direcção do

clinocloro/chamosite (figura VI.1 – a) e permite a determinação da temperatura de alteração do topázio e, consequentemente, do início do E.D.D. (Anexo 3). Recorrendo ao modelo geotermométrico proposto por Bourdelle *et al.* (2013), a formação de clorite II deverá ter ocorrido à temperatura mediana de 275 °C (figura VI.1 – b).

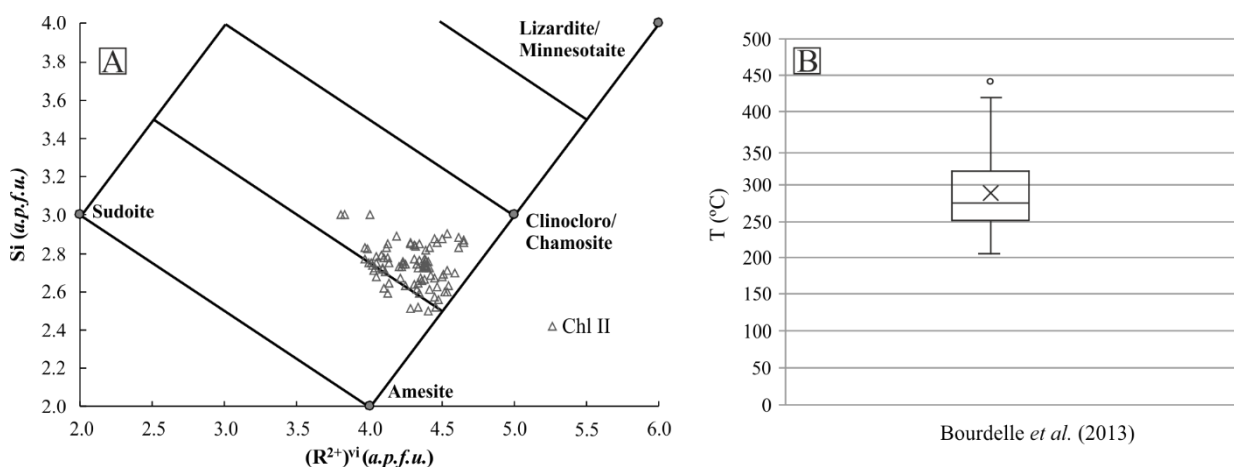


Figura VI.1 – Projecção do total de catiões divalentes na posição octaédrica (R^{2+}) vs. $(Si)^{4+}$ para a totalidade das análises de clorite II ($n=83$).

O aumento progressivo da predominância da contribuição de fluidos externos é evidenciado por nova fracturação e reabertura dos filões, e deposição de dolomite Ia + quartzo III + pirite IVa ± calcopirite IV. Esta associação mineral é ainda contemporânea da formação de orlas de reacção na arsenopirite II, assinaladas pela deposição de gersdorffite I. A contínua evolução do sistema é caracterizada pela deposição de dolomite Ib, sem quaisquer disseminações de sulfuretos, seguida da deposição de calcite I, documentando aumento da pressão parcial de CO_2 . Os últimos impulsos (curtos) do E.D.D. são caracterizados pela deposição de moscovite III fina, preenchendo interstícios existentes, contemporânea da deposição de pirite IIIb, euédrica e fina, cobrindo as restantes fases minerais, e assinalando o final dos episódios de preenchimento dos filões sub-horizontais do depósito. Tardamente a estes episódios, a actividade hidrotermal é intermitente e prolongada no tempo, e ocorre associada às zonas de falha N-S e ENE-WSW (Z.F.). A formação e os eventos de reactivação destas estruturas permitiram a circulação de fluidos hidrotermais e, consequentemente, a deposição de siderite III maciça + cassiterite III + galena III + esfalerite IV + clorite III ± pirite V. Embora não tenha sido possível observar relações de corte entre a cassiterite III e os sulfuretos do estágio Z.F., sugere-se que a sua deposição terá sido ligeiramente anterior, como se verifica nos restantes estádios de deposição. Esta paragénese mineral sugere ainda que o fluido hidrotermal seria, essencialmente, aquo-carbónico.

Como referido anteriormente, o estudo de química mineral revela que as fases sulfuretadas e carbonatadas não apresentam variações composicionais significativas entre gerações de deposição, ao nível dos elementos menores e traço, com excepção da calcopirite, estanita e galena. Desta forma, não é possível identificar marcadores geoquímicos característicos dos diferentes estádios e/ou de gradientes químicos locais através da sua composição, tendo sido feita apenas uma abordagem relativamente às variações composicionais nos elementos maiores e aos desvios das suas composições relativamente às determinadas pela estequiometria ideal. Esta abordagem foi feita por ordem cronológica, tendo sido agrupadas, em gráficos ternários (simples e duplos), as análises obtidas das espécies: **i)** de Fe, As e S do início dos E.D.B. e E.D.C. (figura VI.2 – A e B); **ii)** de Cu, Zn, Fe e Sn do final dos E.D.B. e E.D.C. (figura VI.2 – C e D); **iii)** de Bi, Fe, Ag, Cu, Sn, Pb, S e Se dos E.D.B e E.D.C. (figura VI.3); **iv)** de Zn, Fe, As, S, Pb e Ni dos E.D.D. e Z.F. (figura VI.2 – F); **v)** e, por fim, das diferentes espécies carbonatadas identificadas (figura VI.2 – E). Tais projecções permitem verificar que:

i) De forma geral, as espécies minerais de Fe, As e S (loellingite, arsenopirite, pirite, pirrotite e marcassite) não se desviam significativamente das suas composições ideais, com excepção da loellingite (figura VI.2 – A e B). O desvio da loellingite pode ser explicado pela reacção com um fluido sobressaturado em S e Fe, como referido anteriormente. No que diz respeito às restantes fases, verifica-se a existência de refinamentos composicionais do E.D.B. para o E.D.C., onde as amplitudes de variação química são ligeiramente menores. Estas espécies são caracterizadas por incorporações traço de Pb e Co, em ambos os estádios de deposição, evidenciando homogeneidade composicional do sistema ao longo da sua evolução.

ii) as fases minerais de Cu, Zn, Fe e Sn, são caracterizadas por maiores desvios das suas composições ideais (figura VI.2 – C e D). Estes desvios são mais significativos nas fases do E.D.B., existindo refinamento das composições químicas no E.D.C. que se traduz por diminuição assinalável das variações composicionais. Enquanto a esfalerite II apresenta teores em Fe que variam de 0% a cerca de 25%, a esfalerite III é caracterizada por menores valores de Fe, variando entre 10 e 20%, essencialmente. O Cd é um elemento menor comum em ambas gerações de esfalerite (II e III), ocorrendo em concentrações medianas superiores na segunda geração (0.707 wt%) comparativamente à terceira (0.623 wt%). Os desvios da calcopirite são justificados pela incorporação de Zn e Sn na posição estrutural do Fe. As duas gerações de calcopirite (II e III) distinguem-se em função da concentração destes elementos, sendo a calcopirite II a que apresenta maiores teores em Zn, variando entre 0% e 10%, e a calcopirite III valores de Zn entre 0% e 5%. Relativamente ao Sn verifica-se o oposto, a segunda geração apresenta teores em Sn inferiores, variando entre 0% e 3%, e a calcopirite III revela enriquecimento em Sn, apresentando teores entre 0% e 5%. As exsoluções de esfalerite e estanite em ambas gerações de calcopirite reflectem enriquecimentos relativos em Zn e Sn. No que diz respeito às duas gerações de estanite, ambas apresentam desvios significativos na direcção da composição ideal de estanoidite, os quais são justificados pela incorporação de Zn nas posições estruturais do Cu, Fe e Sn, variando entre 0% e 15% na estanite I, e entre 0 e 10 % na estanite II.

As gerações de calcopirite (II e III) e de estanite (I e II) apresentam ainda concentrações traço significativas em Ag, distintas entre si, resultado do seu enquadramento na evolução química do sistema hidrotermal. A calcopirite II apresenta concentração mediana de Ag superior à da calcopirite III, e a estanite I é caracterizada por concentração mediana de Ag inferior à da estanite II. Isto é explicado pelas relações cronológicas com as espécies de Bi e Ag identificadas no presente trabalho, ou seja: (i) enquanto o essencial da calcopirite II ocorre antes da precipitação das espécies de Bi e Ag (Bi^0 Ic e Bi, Ag, Sn I), a calcopirite III é contemporânea da segunda geração dessas espécies (Bi^0 II e Bi, Ag, Sn II); como resultado, durante a deposição de calcopirite III existe menor disponibilidade de Ag no sistema face às condições de precipitação de calcopirite II, uma vez que a Ag é preferencialmente incorporada por fases minerais próprias e/ou de Bi; e (ii) relativamente às gerações de estanite a situação é contrária, enquanto o essencial da deposição da estanite I é posterior à formação das espécies de Bi e Ag (Bi^0 Ic e Bi, Ag, Sn I), a estanite II antecede a deposição destas (Bi^0 II e Bi, Ag, Sn II); Deste modo, no decorrer da deposição de estanite I, a disponibilidade de Ag é menor relativamente ao momento da precipitação da estanite II, uma vez que já terá sido incorporada em fases próprias e/ou de Bi.

iii) As espécies minerais de Bi, Fe, Ag, Cu, Sn, Pb, S e Se são geralmente caracterizadas por desvios pouco significativos das suas composições ideais e por um refinamento das variações composicionais do E.D.B. para o E.D.C. (figura VI.3). No caso da galena, os desvios verificados para as gerações I e II são justificados por incorporações de Ag, Cu e Fe na posição estrutural do Pb, sendo estas mais importantes na geração II. Os desvios à composição ideal de bismutinite, verificados nas gerações I e II, devem-se à incorporação de Cu, Pb, Fe, Ag e Se nas suas estruturas. A bismutinite I é caracterizada por incorporações significativas em Cu, Pb, Fe e Ag (por esta ordem de relevância), enquanto a bismutinite

II apresenta incorporações importantes em Pb, Cu, Fe e Se (por esta ordem de importância). Ambas gerações de matildite apresentam espectros de variação composicional semelhantes e são caracterizadas por incorporações significativas de Se, Cu e Fe, sendo estas mais importantes na matildite II. No que diz respeito às gerações de Bi⁰, também estas são caracterizadas por espectros de variação composicional semelhantes, excluindo os poucos valores anómalos do Bi⁰ Ic. Os desvios existentes relativamente à composição ideal justificam-se pela incorporação de Fe, Zn, Sb e Cu (por esta ordem de relevância) na geração Ic, e de Fe, Sb, Zn e Se (segundo esta ordem de importância relativa) na geração II, ao nível dos elementos traço. Os teores em As e Sb são sempre pouco significativos nestas espécies de Bi e Ag, ao contrário das associações minerais ricas em Ag e Sb descritas em Vale de Ermida (D'Orey, 1967). Desta forma, é possível que tais variações de composição se relacionem (ou tracem) duas fontes magmático-derivadas distintas para o sector Panasqueira-Barroca Grande e Vale de Ermida. As restantes fases identificadas não são discutidas neste capítulo por falta de representatividade estatística.

iv) As espécies sulfuretadas características do E.D.D. e Z.F. encontram-se projectadas num gráfico ternário duplo, em função das concentrações relativas em Zn, Fe, As, S, Pb e Ni (figura VI.2 – F). A gersdorffite foi o único sulfureto analisado do E.D.D., apresentando desvios significativos da composição ideal devido a enriquecimentos de S e défice em As. Relativamente às fases minerais do estágio Z.F., a maioria projecta-se próximo das respectivas composições ideais, com excepção de esfalerite IV que revela desvios composicionais significativos. A galena III é caracterizada por incorporações traço de Sb, Zn e Ga (por esta ordem de relevância). Quanto à esfalerite IV, os desvios à composição ideal devem-se à incorporação de Fe na posição estrutural do Zn, ocorrendo com concentrações compreendidas entre 0 e 10%. O Cd ocorre como elemento menor, sendo menos importante relativamente às restantes gerações (concentração mediana de 0.137 wt% de Cd), acompanhado por incorporações traço de Pb e Ag.

v) As variações composicionais das diferentes espécies carbonatadas permitem caracterizar a fase final da evolução geoquímica do sistema mineralizante. A deposição inicial de siderite II, associada à alteração da pirrotite, é caracterizada por valores de concentração em Mg que variam entre 0% e 17%. Ao longo da evolução do sistema, a siderite II aumenta o seu desvio da composição ideal na direcção do termo composicional da magnesite, tornando-se significativamente mais magnesífera no início do E.D.D., atingindo valores na ordem de 50% em Mg (figura VI.2 – ternário E, elipse i e respectivo prolongamento a tracejado). Após deposição da siderite II, inicia-se a precipitação de dolomite (Ia seguida de Ib). A geração Ia é caracterizada por maior variação composicional, apresentando concentrações em Fe que variam entre 10% e 30%. A dolomite Ib é caracterizada por desvios menores na direcção do termo composicional de anquerite, com concentrações de Fe compreendidas entre 15% e 20%. A calcite I é a última espécie carbonatada a precipitar durante os episódios de preenchimento dos filões, apresentando desvios pouco significativos da composição ideal da calcite, na direcção da solução sólida dolomite-anquerite (contendo cerca de 1.3% em Mg e 0.7% em Fe). A siderite III é caracterizada por teores em Mg variáveis entre 17% e 45%, e a sua deposição, juntamente com as espécies sulfuretadas, evidencia a circulação de um fluido hidrotermal aquo-carbónico, semelhante ao envolvido no E.D.D..

Enquanto a recorrência e as variações composicionais dos sulfuretos e sulfossais dos estádios E.D.B. e E.D.C. assinalam uma evolução geoquímica recorrente do sistema, a relação cronológica e composição química das fases carbonatadas marcam um aumento gradual da pressão parcial do CO₂ e diminuição da acidez do fluido, desde o início da deposição de siderite II até ao final do E.D.D.

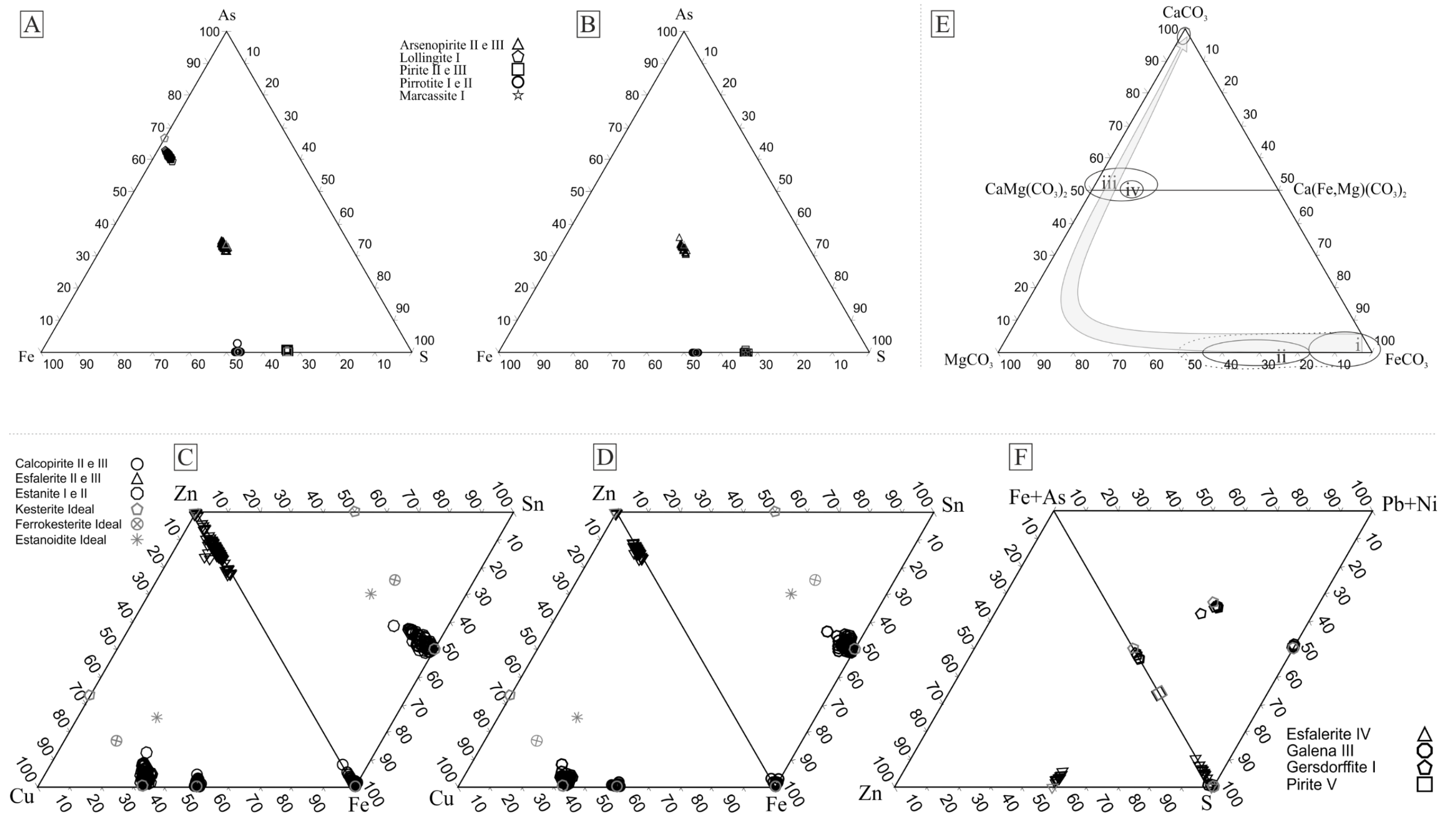


Figura VI.2 – Projecção da totalidade das análises pontuais efectuadas em sulfuretos, sulfossais e carbonatos, em gráficos ternários simples e duplos. **A e B** – projecção das espécies minerais do início dos E.D.B. e E.D.C. (respectivamente) nos gráficos ternários simples Fe-As-S; **C e D** – projecção das espécies minerais do final dos E.D.B. e E.D.C. (respectivamente) nos gráficos ternários duplos Cu-Zn-Fe-Sn; **E** – representação esquemática da sequência evolutiva do E.D.D. através projecção da totalidade das análises pontuais das fases carbonatadas no gráfico ternário simples MgCO₃-CaCO₃-FeCO₃. i e prolongamento a tracejado – Siderite II, ii – Siderite III, iii – Dolomite Ia, iv – Dolomite Ib e elipse do vértice superior - calcite I; **F** – projecção das espécies minerais sulfuretadas dos E.D.D. e Z.F. no gráfico ternário duplo Zn-Fe+As-S-Pb+Ni.

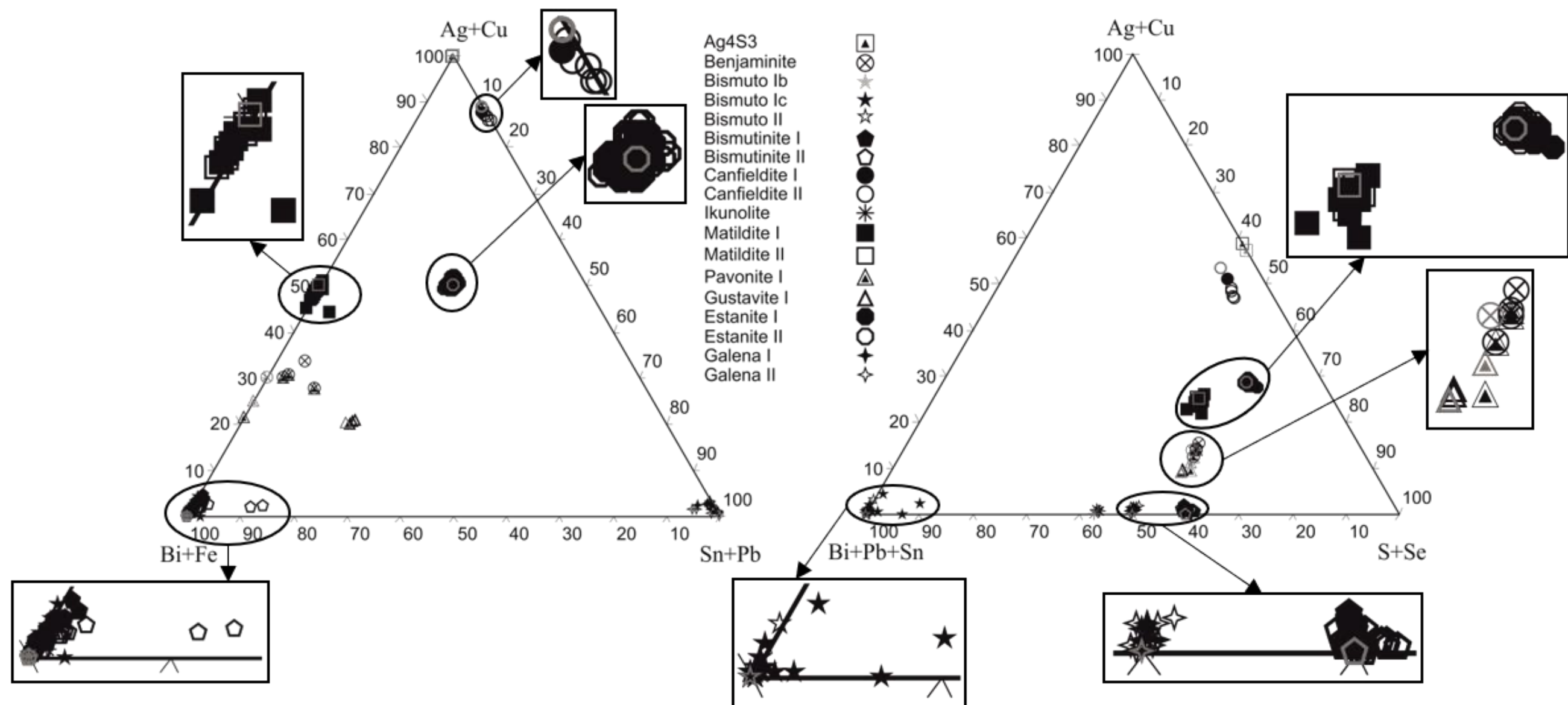


Figura VI.3 – Projecção da totalidade das análises pontuais obtidas para as espécies de Bi, Fe, Ag, Cu, Sn, Pb, S e Se dos E.D.B e E.D.C, em gráficos ternários simples Bi+Fe-Ag+Cu-Sn+Pb (lado esquerdo) e Bi+Pb+Sn-Ag+Cu-S+Se (lado direito).

Os dados de isótopos estáveis e de inclusões fluidas de minerais característicos dos diferentes estádios de deposição corroboram os resultados apresentados anteriormente, e complementam a informação ao nível das diferentes fontes metalíferas envolvidas no sistema mineralizado e das condições físico-químicas dos fluidos. Como discutido previamente, a evolução do sistema da Panasqueira pode ser descrita em função da proporção de mistura entre fluidos magmático-derivados e fluidos externos (metamórfico-derivados e/ou meteórico-derivados). Os valores isotópicos para cassiterite e arsenopirite, e calculados para moscovite (correspondentes à cassiterite I, arsenopirite Ia e moscovite Ia), caracterizam os tipos de fluidos envolvidos na etapa inicial do E.D.A. (E.D.A. a). Inicialmente o E.D.A. é descrito pela predominância da contribuição de fluidos magmático-derivados relativamente a fluidos metamórfico-derivados, desde o evento de turmalinização do encaixante até ao essencial da deposição da cassiterite I ($-80\text{‰} \leq \delta D_f \leq -30\text{‰}$ e $4\text{‰} \leq \delta^{18}O_f \leq 10\text{‰}$) (figura VI.4 - a). A utilização do geotermómetro de Ti em quartzo contemporâneo da turmalina Ia, sugere que a turmalinização deverá ter ocorrido a uma temperatura compreendida entre 549°C e 404°C (Codeço, 2017). Os valores isotópicos de quartzo e volframite (correspondentes ao quartzo Ia e Ib e volframite I) indicam que o início de deposição de volframite I marca o momento a partir do qual a contribuição de fluidos metamórfico-derivados prevalece relativamente a fluidos magmático-derivados, aumentando gradualmente a sua importância até ao final do E.D.A. (E.D.A. b; $-80\text{‰} \leq \delta D_f \leq -30\text{‰}$ e $3\text{‰} \leq \delta^{18}O_f \leq 7\text{‰}$). As IF dos minerais referidos indicam ainda temperaturas de deposição compreendidas entre 230°C e 360°C durante o E.D.A. (E.D.A. a e E.D.A. b) (figura VI.4 – a; c; intervalo i).

O carácter aquo-carbónico da fonte hidrotermal aumenta, ocorrendo a deposição principal de sulfuretos (Noronha, 1999). Os valores δD_f e $\delta^{18}O_f$ calculados para fluidos em equilíbrio com pirite, pirrotite e esfalerite (correspondentes à pirite IIa e IIb, pirrotite I e esfalerite II) sugerem que no E.D.B. a mistura de fluidos hidrotermais é dominada por fluidos metamórfico-derivados distais e/ou por fluidos meteórico-derivados ($-130\text{‰} \leq \delta D_f \leq -50\text{‰}$ e $4\text{‰} \leq \delta^{18}O_f \leq 6\text{‰}$), e que a temperatura de deposição das fases sulfuretadas estará essencialmente compreendida entre 250°C e 300°C (figura VI.4 – a e c). Após a deposição principal de sulfuretos, ocorrem os episódios de rejuvenescimento magmático-hidrotermal e de alteração da pirrotite (E.D.C.). Os valores isotópicos de δD_f e de $\delta^{18}O_f$ obtidos para fluidos em equilíbrio com marcassite, pirite, calcopirite e siderite (correspondentes à marcassite I, pirite III, calcopirite II e siderite II), revelam a existência de nova contribuição de fluidos magmático-derivados e/ou metamórfico-derivados ($-90\text{‰} \leq \delta D_f \leq -40\text{‰}$ e $2\text{‰} \leq \delta^{18}O_f \leq 6\text{‰}$). O aumento de valores de δD_f , em conjunto com o decréscimo de temperatura menos significativo neste estágio (temperatura de deposição para o E.D.C. entre 250°C e 280°C), podem ser justificados pelo episódio de rejuvenescimento magmático, identificado na caracterização petrográfica das amostras, e corroborado pela homogeneidade da assinatura magmático-derivada de $\delta^{11}B$ entre a turmalina Ia e II (Codeço, 2017) (figura VI.4 – a; c; intervalo ii). Os dados isotópicos de dolomite e calcite (correspondentes à dolomite Ia e/ou Ib e calcite I) indicam que no decorrer do E.D.D., a componente meteórica dos fluidos mineralizantes deverá preponderar relativamente a outras fontes ($-55\text{‰} < \delta D_f < -40\text{‰}$ e $-5\text{‰} < \delta^{18}O_f < 5\text{‰}$), ocorrendo um decréscimo de temperatura significativo (temperaturas de deposição entre 100°C e 120°C) e a deposição principal de fases carbonatadas (figura VI.4 – a; c; intervalo iii).

Os valores isotópicos de $\delta^{13}C_f$ permitem ainda colocar em evidência uma fonte orgânica heterogénea para o C disponível no estágio E.D.D. ($-19\text{‰} \leq \delta^{13}C_f \leq -15\text{‰}$), possivelmente o encaixante metassedimentar. Por sua vez, para os E.D.A. ($-14\text{‰} \leq \delta^{13}C_f \leq -9\text{‰}$) e E.D.C. ($-13\text{‰} \leq \delta^{13}C_f \leq -11\text{‰}$), a homogeneidade da fonte orgânica de C é atribuível a rochas encaixantes enriquecidas em matéria orgânica possivelmente sujeitas a processos de anatexia (figura VI.4 - b). Os dados isotópicos de $\delta^{34}S$ sugerem duas fontes principais de S para o sistema: (i) uma fonte magmática profunda para o enxofre disponível durante a evolução do E.D.A. ($-1\text{‰} \leq \delta^{34}S_s \leq 2\text{‰}$), E.D.B. ($-1\text{‰} \leq \delta^{34}S_s \leq 0\text{‰}$) e E.D.C. ($-1\text{‰} \leq \delta^{34}S_s \leq 0\text{‰}$); e (ii) origem (metas)sedimentar superficial para o enxofre disponível no decurso do E.D.D. ($-20\text{‰} \leq \delta^{34}S_s \leq 12\text{‰}$), como resultado da interacção dos fluidos hidrotermais meteóricos com as rochas encaixantes (Kelly & Rye 1979).

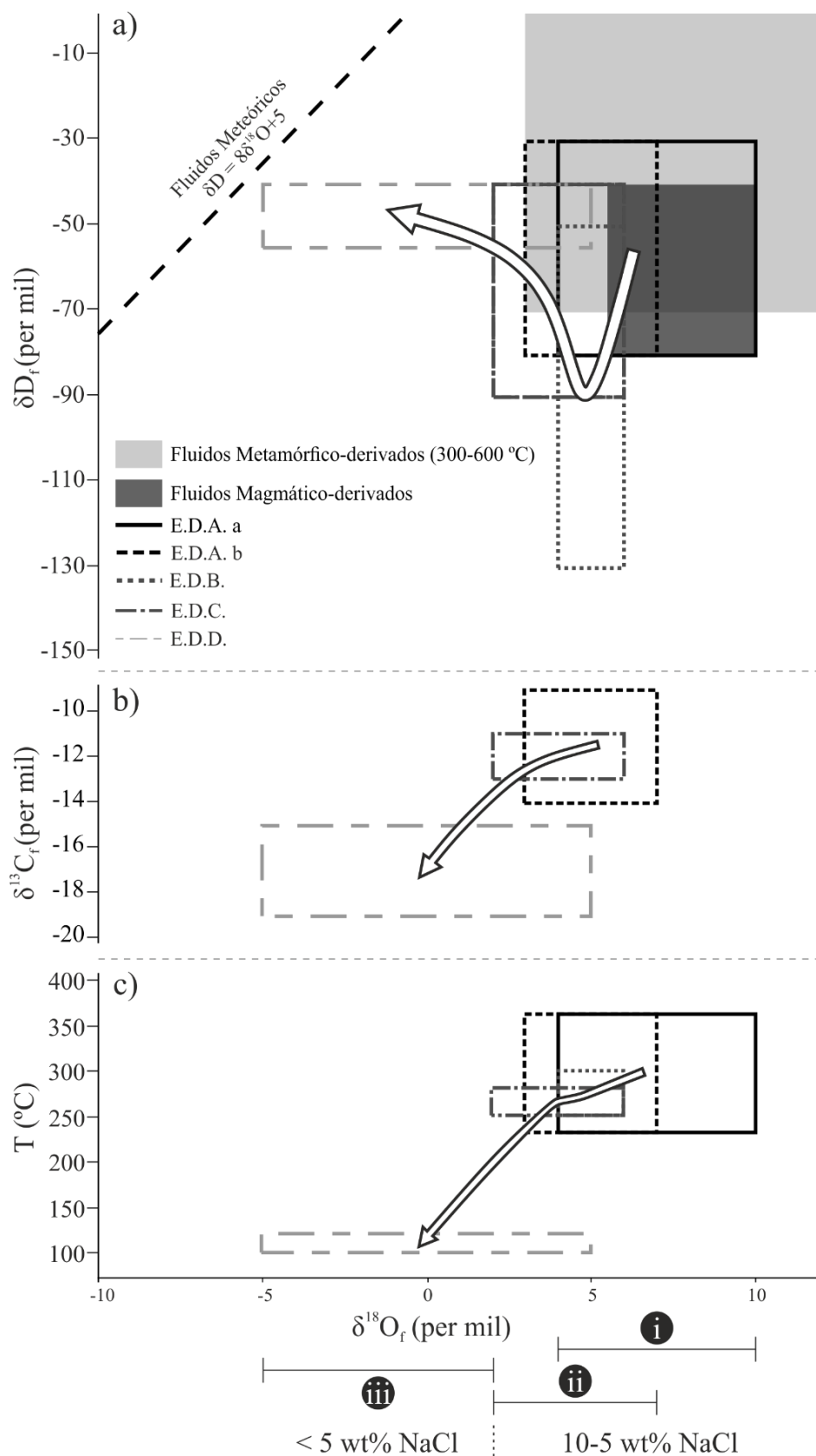


Figura VI.4 – Projecção das variações isotópicas e de temperaturas de deposição ($\delta^{18}O_f$ vs. δD_f ; $\delta^{18}O_f$ vs. $\delta^{13}C_f$; $\delta^{18}O_f$ vs. T, em °C), obtidas para os fluidos em equilíbrio com minerais característicos dos diferentes estádios de deposição da sequência paragenética da Panasqueira. As setas a branco incluem os pontos médios da amplitude de variação que caracteriza cada estágio de deposição, e procuram representar esquematicamente o percurso evolutivo do sistema mineralizante. Os valores isotópicos para os campos metamórfico e magmático-derivado foram retirados de Taylor, 1974.

VII. Conclusão

O depósito filoniano de W-Sn(-Cu) da mina da Panasqueira é caracterizado por uma paragénese mineral diversa cuja deposição, reflecte uma evolução polifásica envolvendo misturas em proporção distintas de fluidos magmático-derivados e fluidos externos (metamórfico-derivados e/ou meteórico-derivados). A amostragem extensa e representativa dos vários modos de ocorrência de fases minerais críticas do depósito, permitiu caracterizar pormenorizadamente a sequência de deposição mineral, culminando no estabelecimento de 5 estádios de deposição principais (E.D.A., E.D.B., E.D.C., E.D.D. e Z.F.) e na revisitação do modelo metalogenético proposto por outros autores para este importante recurso mineral.

Os dados de petrografia permitiram distinguir textural e mineralogicamente, à escala macroscópica, duas zonas principais na mina da Panasqueira, sugerindo a existência de diferentes fontes metalíferas para a zona W e para a zona E: um fluido-magmático-derivado rico em $B+F\pm P$ para a zona W e com prevalência em $F\pm P\pm B$ para a zona E. O predomínio de salbandas de topázio, acompanhada por turmalinização intensa do encaixante e ainda maior abundância de cassiterite I na zona W da mina, evidenciam maior enriquecimento em B, F, P e Sn do fluido magmático-derivado interveniente nesta zona mineralizada, em comparação com o que influenciou a evolução geoquímica/mineralógica na zona E do sistema filoniano. No que diz respeito ao estádio de deposição principal de sulfuretos (E.D.B.), a diferença entre as duas zonas consiste na maior abundância de pirrotite no sector W, revelando condições de deposição de menores pressões parciais de O_2 . A presença de volframite I em ambas zonas principais da mina poderá ainda marcar o aumento da contribuição de fluidos externos ao “sistema granítico”, diluindo de forma variável os fluidos magmático-derivados remanescentes.

As observações microscópicas possibilitaram a identificação de novas espécies minerais e um evento de rejuvenescimento magmático-hidrotermal, complementando a informação do quadro paragenético geral. Este evento de rejuvenescimento, que assinala o início do E.D.C. (Estádio do rejuvenescimento magmático-hidrotermal), é caracterizado pela associação mineral: topázio II + moscovite II + apatite II + goyazite I + volframite II + cassiterite II \pm sulfuretos e conduziu ao aumento da pressão parcial de O_2 e consequente instabilização e alteração da pirrotite. Relativamente ao preenchimento das zonas de falha ENE-WSW, é necessário refinar as relações cronológicas entre as diferentes fases minerais identificadas através de uma maior amostragem. A deposição da cassiterite III poderá anteceder a das restantes fases minerais, como se observa nos outros estádios de deposição. Desta forma, o preenchimento das zonas de falha deverá ser também polifásico, como acontece com os filões sub-horizontais.

A deposição polifásica e homogeneidade composicional dos sulfuretos e sulfossais dos estádios E.D.B. e E.D.C. evidenciam uma evolução geoquímica recorrente do sistema. Por sua vez, a ordem cronológica de deposição e a composição química das fases carbonatadas, assinalam um aumento gradual da pressão parcial do CO_2 e diminuição da acidez do fluido, desde o início da deposição de siderite II até ao final do E.D.D. (Estádio de deposição principal de carbonatos). Os teores pouco significativos em As e Sb nas espécies sulfuretadas de Bi e Ag da Panasqueira, poderão indiciar a intervenção de duas fontes magmático-derivadas distintas para o sector Panasqueira-Barroca Grande e o sector Vale de Ermida.

Os dados de isótopos estáveis (δD_F , $\delta^{18}O_F$, $\delta^{13}C_F$, $\delta^{11}B$ e $\delta^{34}S_s$) e de inclusões fluidas corroboram e complementam os dados petrográficos e de química mineral obtidos no presente trabalho, evidenciando a intervenção de fluidos magmático-derivados e fluidos externos (metamórfico-derivados e/ou meteórico-derivados) misturados em proporções variáveis. A etapa inicial do E.D.A. é caracterizada pela predominância da contribuição de fluidos magmático-derivados, desde o evento de turmalinização ($404^\circ C < T_{\text{turmalinização}} < 549^\circ C$) até ao essencial da deposição da cassiterite I. A deposição de volframite I assinala a preponderância da contribuição de fluidos metamórfico-derivados em relação a fluidos magmático-derivados, aumentando gradualmente a sua importância até ao final do E.D.A. ($230^\circ C <$

$T_{\text{deposição}} < 360^{\circ}\text{C}$). Durante o E.D.B. a mistura é dominada por fluidos metamórfico-derivados distais e/ou por fluidos meteórico-derivados ($250^{\circ}\text{C} < T_{\text{deposição}} < 300^{\circ}\text{C}$). Segue-se o E.D.C., registrando-se nova contribuição significativa de fluidos magmático-derivados e/ou metamórfico-derivados e decréscimo menos acentuado das temperaturas de deposição ($250^{\circ}\text{C} < T_{\text{deposição}} < 280^{\circ}\text{C}$). No decorrer do E.D.D., a componente meteórica prepondera e ocorre um decréscimo brusco das temperaturas de deposição ($100^{\circ}\text{C} < T_{\text{deposição}} < 120^{\circ}\text{C}$). O S disponível no sistema deriva de duas fontes principais: uma fonte magmática profunda para os E.D.A., E.D.B. e E.D.C., e uma fonte (metas)sedimentar superficial para o E.D.D.. Relativamente ao C, são também sugeridas duas fontes distintas: uma fonte orgânica heterogênea para o E.D.D., correspondendo ao encaixante metassedimentar; e uma fonte orgânica homogênea, possivelmente documentando a herança de rochas metassedimentares, relativamente enriquecidas em matéria orgânica, que poderão ter sido sujeitas a anatexia.

VIII. Referências Bibliográficas

- Azevedo, M. R., & Valle Aguado, B. (2013). *Origem e instalação de granitóides variscos na Zona Centro-Ibérica. In: Geologia de Portugal. Geologia Pré-Mesozoica de Portugal. Escolar Editora. 1, 377-401.*
- Bloot, C. & Wolf, L. C. (1953). *Geological features of the Panasqueira tin-tungsten ore-occurrence (Portugal).* Boletim da Sociedade Geológica de Portugal, 11(1), 2-75.
- Blattler, A. (1985). *Structural analysis of the fault pattern in the tungsten tin mine of Panasqueira, Portugal.* Tese não publicada, Universidade de Geneva, 71 pp.
- Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., & Beyssac, O. (2013). *A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions.* Contributions to Mineralogy and Petrology, 165(4), 723-735.
- Bussink, R. W. (1984). *Geochemistry of the Panasqueira tungsten-tin deposit, Portugal.* Tese de doutoramento, Instituut voor Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit te Utrecht, 170 pp.
- Carocci, E., Marignac, C., Cathelineau, M., Pinto, F. (2016). *Tourmaline and W-rutile assemblage as an immediate precursor of wolframite deposition in Panasqueira mine. In: International Workshop on "Recent Advances in W-Sn and rare metal deposit metallogenesis", Abstract Volume, Nancy, France.*
- Carta Geológica de Portugal, escala 1:500.000. (1992). Serviços Geológicos de Portugal/ Instituto Geológico e Mineiro.
- Clark, A. H. (1964). *Preliminary study of the temperatures and confining pressures of granite emplacement and mineralization, Panasqueira, Portugal.* Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 73, 813-824.
- Clark, A. H. 1970. *Potassium-Argon age and regional relationships of the Panasqueira tungsten-tin mineralization.* Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 54, 243-261.
- Codeço, M. S., Weis, P., Trumbull, R. B., Pinto, F., Lecumberri-Sanchez, P., & Wilke, F. D. (2017). *Chemical and boron isotopic composition of hydrothermal tourmaline from the Panasqueira W-Sn-Cu deposit, Portugal.* Chemical Geology, 468, 1-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.011>
- Conde, L. N., Pereira, V., Ribeiro, A. & Thadeu, D. (1971). *Jazigos Hipogénicos de Estanho e volfrâmio.* I Congresso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica. Direção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 81 pp.
- Derré, C., Lécalle, M., Noronha, F. & Roger, G., 1982. *Minéralisations a Sn-W liées aux granitoides du nord du Portugal: importance des processus magmatiques et métasomatiques hydrothermaux.* Comun.Serv.Geol.Portg., 68, 191-211.
- Derré, C., Lécalle, M., Roger, G., & Tavares de Freitas Carvalho, J. (1986). *Tectonics, magmatism, hydrothermalism and sets of flat joints locally filled by Sn-W aplite-pegmatite and quartz veins: Southeastern border of the Serra da Estrela granitic massif (Beira Baixa, Portugal).* Ore Geology Reviews, 1, 43-56.
- D'Orey, F. C. (1967). *Tungsten-tin mineralization and paragenesis in the Panasqueira and Vale de Ermida mining districts, Portugal.* Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 52, 117-167.

- Foxford, K. A., Nicholson, R., & Polya, D. A. (1991). Textural evolution of W-Cu-Sn-bearing hydrothermal veins at Minas da Panasqueira, Portugal. *Mineralogical Magazine*, 55, 435-445.
- Gonçalves, M. A., Mateus, A., Pinto, F., & Vieira, R. (2017). *Using multifractal modelling, singularity mapping, and geochemical indexes for targeting buried mineralization: Application to the W-Sn Panasqueira ore-system, Portugal*. *Journal of Geochemical Exploration*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.008>
- Jacques, D., Vieira, R., Muchez, P., & Sintubin, M. (2014). *A structural analysis of the Minas da Panasqueira vein network and related fracture generations*. In *Geophysical Research Abstracts*, 16, EGU2014-3537.
- Jacques, D., Vieira, R., Muchez, P. & Sintubin, M. (2017). *Transpressional folding and associated cross-fold jointing controlling the geometry of post-orogenic vein-type W-Sn mineralization: examples from Minas da Panasqueira, Portugal*. *Mineralium Deposita*, 1-24.
- Kelly, W. C., & Rye, R. O. (1979). *Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal*. *Economic Geology*, 74(8), 1721-1822.
- Lourenço, A. (2002). *Paleofluidos e mineralizações associadas às fases tardias da Orogenia Hercínica*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 303 pp.
- Lourenço, A. (2006). *O Granito da Panasqueira (Cúpula da Barroca Grande). Estudo de um sistema granítico associado a mineralizações de estanho*. VII Congresso Nacional de Geologia – Universidade de Évora, 187-190.
- Marignac, C. (1973). *Analyse estructural de l'environnement du gisement à tungsténétain de Panasqueira (Beira Baixa, Portugal); implications génétiques*. *CR Acad. Sci. Ser. D.*, Paris, 277, 269-272.
- Marignac, C. (1982). *Geologic, fluid inclusions, and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal; discussion*. *Economic Geology*, 77(5), 1263-1266.
- Marques, F. O., Mateus, A., & Tassinari, C. (2002). *The Late-Variscan fault network in central-northern Portugal (NW Iberia): a re-evaluation*. *Tectonophysics*, 359(3), 255-270.
- Mateus, A., & Noronha, F. (2010). *Sistemas mineralizantes epigenéticos na Zona Centro-Ibérica; expressão da estruturação orogénica Meso-a Tardi-Varisca*. *Ciências Geológicas-Ensino e Investigação e sua história*. Volume II, Geologia Aplicada, Capítulo I – Geologia e Recursos Geológicos, 47-61.
- Meireles, C. (2013). *New data on the lithostratigraphy of beiras Group (Schist Greywacke complex) in the region of Góis-Arganil-Pampilhosa da Serra (Central Portugal)*. *Cad. Lab. Xeolóxico de Laxe*, 37, 105-124.
- Neiva, J. C. (1944). *Jazigos portugueses de cassiterite e de volframite*. *Dir. Geral de Minas e Serv. Geol. Portugal*, 306 pp.
- Noronha, F. (1983). *Estudo metalogénico da área tungstífera da Borralha*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 413 pp.
- Noronha, F., Doria, A., Dubessy, J., & Charoy, B. (1992). *Characterization and timing of the different types of fluids present in the barren and ore-veins of the W-Sn deposit of Panasqueira, Central Portugal*. *Mineralium Deposita*, 27(1), 72-79.

- Noronha, F. (1999). *Jazigos filonianos hidrotermais de estanho e volfrâmio. Considerações acerca da sua génese*. Comunicação oral – 1º Colóquio “Jazigos minerais metálicos de Portugal”. Academia de Ciências de Lisboa, 1-19.
- Noronha, F., Ribeiro, M. A., Almeida, A., Dória, A., Guedes, A., Lima, A., Martins, H. C., Sant’Ovaia, H., Nogueira, P., Martins, T., Ramos, R. & Vieira, R. (2013). *Jazigos filonianos hidrotermais e aplitopegmatíticos espacialmente associados a granitos (Norte de Portugal)*. In: *Geologia de Portugal: Geologia Pré-Mesozoica de Portugal*. Escolar Editora. 1, 403-438.
- Oosterom, M. G., Bussink, R. W., & Vriend, S. P. (1984). *Lithogeochemical studies of aureoles around the Panasqueira tin-tungsten deposit, Portugal*. *Mineralium Deposita*, 19(4), 283-288.
- Pinto, M.S., Casquet, C., Ibarrola, E., Corretgé, L.S., Ferreira, M.P. (1987) - Síntese geocronológica dos granitóides do Maciço Hespérico. In: *Geologia de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*, Libro Homenaje a L. C. Garcia de Figuerola, Rueda, Madrid, 69-86.
- Pinto, F. (2014). *Estudo da distribuição do Estanho na Mina da Panasqueira*. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 236 pp.
- Pollard, P. J., Pichavant, M., & Charoy, B. (1987). *Contrasting evolution of fluorine-and boron-rich tin systems*. *Mineralium Deposita*, 22(4), 315-321.
- Polya, D. A. (1987). *Chemical behaviour of tungsten In hydrothermal fluids and genesis of the Panasqueira W-Cu-Sn deposit, Portugal. An experimental, theoretical and field study*. Tese de Doutoramento, Universidade de Manchester, 243 pp.
- Polya, D. A. (1989). *Chemistry of the main-stage ore-forming fluids of the Panasqueira W-Cu (Ag)-Sn deposit, Portugal; implications for models of ore genesis*. *Economic Geology*, 84(5), 1134-1152.
- Polya, D. A., Foxford, K. A., Stuart, F., Boyce, A., & Fallick, A. E. (2000). *Evolution and paragenetic context of low δD hydrothermal fluids from the Panasqueira W-Sn deposit, Portugal: new evidence from microthermometric, stable isotope, noble gas and halogen analyses of primary fluid inclusions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 3357-3371.
- Póvoa, P. M. A. (2011). *Magnetotelúrica aplicada à prospecção mineira*. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 123 pp.
- Priem & den Tex. (1984). *Tracing crustal evolution in the NW Iberian Peninsula through Rb-Sr and U-Pb systematics of Paleozoic granitoids: a review*. International Colloquium “Géochimie et Petrologie de granitoids”, Clermont-Ferrant.
- Ribeiro, A., & Pereira, E. (1982). *Controles paleogeográficos, petrológicos e estruturais na génese dos jazigos portugueses de estanho e volfrâmio*. *Geonovas*, 1(3), 3-44.
- Ribeiro, A., Quesada, C., & Dallmeyer, R. D. (1990). *Geodynamic evolution of the Iberian Massif*. In *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, Berlin, 399-409.
- Ribeiro, A., Munhá, J., Dias, R., Mateus, A., Pereira, E., Ribeiro, L., ... & Chaminé, H. (2007). *Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides*. *Tectonics*, 26(6).
- Snee, L. W., Sutter, J. F., & Kelly, W. C. (1988). *Thermochronology of economic mineral deposits; dating the stages of mineralization at Panasqueira, Portugal, by high-precision $^{40}/^{39}$ Ar age spectrum techniques on muscovite*. *Economic Geology*, 83(2), 335-354.

- Taylor, H. P. (1979). *Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal ore deposits*. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Second Edition.
- Thadeu, D. (1951). Geologia do Couto Mineiro da Panasqueira. Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 32, 5-64.
- Thadeu, D. (1965). *Características da mineralização hipogénica estano-volfrâmica portuguesa*. Boletim da Ordem dos Engenheiros, 10(1), 61-81.
- Thadeu, D. (1977). *Hercynian paragenetic units of the Portuguese part of the Hesperic Massif*. Bol. Soc. Geol. Portg, 20, 247-276.
- Thadeu, D. (1980). *Tin and Tungsten Ore Deposit of Panasqueira*. Scientific excursion – Deposits of Tungsten and associated metals in Western Europe, 26th International Geological Congress – Paris, 9-20.
- Turpin, L., Ramboz, C., and Sheppard, S. M. F. (1981). *Chemical and isotopic evolution of the fluids in the Sn-W deposit, Panasqueira, Portugal*. Terra Cognita, 1, 42.
- Vera, J. A. (2004). *Geología de España. Sociedad Geológica de España*. Instituto Geológico y Minero de España, 21-25.
- Whitney, D. L. & Evans, B. W. (2010). *Abbreviations for names of rock-forming minerals*. American Mineralogist, 95, 185-187.
- Wimmers, D. (1985). *Silver minerals of Panasqueira, Portugal: a new occurrence of Te-bearing canfieldite*. Mineralogical Magazine, 49, 745-748.

IX. Anexos

Anexo 1 – Padrões analíticos utilizados nas análises pontuais de sulfuretos, sulfossais e carbonatos

Tabela IX. 1 – Padrões analíticos utilizados nas análises pontuais de sulfuretos e sulfossais

Condições Analíticas da Microsonda Electrónica (Sulfuretos e Sulfossais)			
Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores e Detector	Padrões
Bi	Ma	PETJ	Bismuth Selenide
Ga	La	TAP	Metallic Ga
Pb	Ma	PETJ	Galena
Au	Ma	PETH	Au
Ag	La	PETJ	Ag
Ge	La	TAP	Metallic Ge
Cd	La	PETJ	Cd
Mo	La	PETH	Molybdenite
In	La	PETJ	Metallic In
As	La	TAP	Galium Arsenide
Sn	La	PETJ	Metallic Sn
S	Ka	PETH	Pyrite
Ni	Ka	LIF	Pentlandite
Se	La	TAP	Bismuth Selenide
Zn	Ka	LIF	Sphalerite
Fe	Ka	LIFH	Pyrite
Sb	La	PETJ	Stibnite
Mn	Ka	PETJ	Bustamite
Co	Ka	LIFH	Skutterudite
Cu	Ka	LIFH	Cuprite

Tabela IX. 2 – Padrões analíticos utilizados nas análises pontuais de carbonatos

Condições Analíticas da Microsonda Electrónica (Carbonatos)			
Elemento	Risca Analítica	Cristais Analisadores e Detector	Padrões
Ca	Ka	PETJ	Calcite
C	Ka	LDE2	Calcite
La	La	PETJ	Monazite
Sr	La	PETH	Celestite
Ba	La	PETJ	Barite
Na	Ka	TAP	Jadeite
Ce	La	PETJ	Monazite
Fe	Ka	LIFH	Magnetite
Ti	Ka	PETJ	Rutile
Mg	Ka	TAP	Almandine
Mn	Ka	PETJ	Bustamite
Zn	Ka	LIFH	Sphalerite

Anexo 2 – Limites de detecção elementares dos padrões analíticos utilizados para carbonatos, clorites, arsenetos, sulfuretos e sulfossais

Tabela IX. 3 – Limites de detecção elementares dos padrões analíticos utilizados para carbonatos (tabela do lado esquerdo) e clorites (tabela do lado direito), em ppm.

	Calcite	Dolomite	Siderite		Clorite
UO ₃	650	600	800	TiO ₂	250
Pa ₂ O ₅	2000	1800	-	SiO ₂	150
Ta ₂ O ₅	4000	3100	4800	Cr ₂ O ₃	200
Nb ₂ O ₅	2500	2300	2500	Al ₂ O ₃	150
P ₂ O ₅	650	600	650	BaO	400
ThO ₂	900	800	1000	ZnO	600
ZrO ₂	800	700	800	NiO	450
TiO ₂	650	650	750	FeO	200
SiO ₂	1400	1100	1400	MnO	250
Lu ₂ O ₃	4000	3200	4200	CaO	150
Yb ₂ O ₃	3500	3500	4300	MgO	150
Dy ₂ O ₃	6500	5500	7200	Cs ₂ O	350
Gd ₂ O ₃	3000	3900	3800	K ₂ O	70
Eu ₂ O ₃	1500	1300	1700	Na ₂ O	150
Sm ₂ O ₃	1400	1300	1500	F	1600
Nd ₂ O ₃	4300	3800	4100		
Pr ₂ O ₃	2500	2300	3000		
Ce ₂ O ₃	5000	6300	7000		
La ₂ O ₃	1500	1150	1700		
Y ₂ O ₃	750	750	900		
Al ₂ O ₃	400	350	400		
PbO	700	700	900		
BaO	1300	1300	1500		
SrO	550	550	600		
ZnO	-	350	350		
FeO	550	550	700		
MnO	800	800	950		
CaO	550	500	550		
MgO	400	350	350		
K ₂ O	200	200	250		
Na ₂ O	500	400	450		
Cl	500	450	600		
F	5500	3300	5650		

Tabela IX. 4 – Limites de detecção elementares dos pacotes analíticos utilizados para arsenetos, sulfuretos e sulfossais, em ppm.

	4Ag3S	Apy	Bnj	Bmt	Bi0	Ccp	Canf	Sp	Stn	Gn	Gdft	Gvt	Ikunolite	Lol	Mcs	Mtd	Mbt	Pvn	Py	Po
W	-	-	-	-	1600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	200	200	-	-	-	200	250	200	200	-	200	-	300	200	200	250	250	-	200	-
S	70	60	90	90	100	150	70	60	70	150	60	90	100	60	60	90	80	90	70	70
Re	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1300	-	-	-
As	300	350	-	550	600	450	300	250	300	500	350	-	500	400	300	450	350	-	300	300
Te	-	350	-	400	-	300	-	350	200	400	-	-	900	350	-	-	-	-	-	-
Se	250	350	250	250	300	350	250	200	200	300	-	250	300	-	250	250	250	250	250	200
Ge	200	-	200	200	200	300	200	150	150	200	-	200	200	-	200	200	-	200	500	150
Bi	800	800	1500	1200	1100	850	900	850	850	-	850	2000	1300	700	950	1000	850	1600	950	900
Sb	350	350	400	400	450	650	450	500	500	450	400	400	450	400	650	400	350	400	450	350
In	750	350	-	400	400	350	-	400	400	450	350	-	450	350	500	600	-	-	400	350
Ga	-	250	250	250	250	200	-	-	250	250	200	250	-	-	-	-	-	250	-	-
Fe	250	200	300	300	300	400	250	200	250	300	250	300	300	250	250	300	200	300	250	200
Pb	650	650	900	1000	1000	1100	650	700	700	1000	650	900	900	550	700	950	-	900	700	650
Sn	350	350	-	400	400	700	350	800	450	400	-	400	1000	350	300	400	300	400	350	350
Cd	-	350	450	-	-	300	-	350	400	400	300	-	-	350	450	-	-	450	350	300
Zn	850	750	1000	1000	1200	1300	850	700	750	1150	-	1000	1100	800	800	1000	700	1000	700	650
Cu	400	350	450	500	550	300	400	350	350	500	350	500	500	-	400	450	-	450	350	300
Ni	500	500	600	600	650	900	550	450	500	650	450	-	650	450	500	550	400	-	450	450
Co	250	200	300	300	350	400	250	200	250	300	250	300	300	250	250	300	-	300	250	200
Mn	350	300	400	400	450	500	350	300	300	400	300	-	400	300	350	400	-	400	300	300
Au	350	650	350	350	400	1000	300	600	650	450	300	350	400	300	600	350	300	350	650	600
Ag	350	300	350	350	400	500	400	300	350	400	300	350	350	350	350	400	-	350	300	300

Anexo 3 – Análises pontuais representativas das gerações de deposição das fases minerais abordadas no capítulo V

Tabela IX. 5 - Análises representativas de Ag_4S_3 , em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Ag ₄ S ₃ I	
Referência	CCP2_1_sulf	CCP2_5_sulf
Mo	0.038	0.000
S	17.674	17.817
As	0.000	0.000
Te	0.000	0.000
Se	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000
In	0.000	0.000
Fe	0.152	0.114
Pb	0.085	0.000
Sn	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000
Cu	0.776	0.874
Ni	0.000	0.018
Co	0.000	0.002
Mn	0.019	0.000
Au	0.000	0.000
Ag	82.030	82.801
Total	100.774	101.626

Geração	Ag ₄ S ₃ I	
Referência	CCP2_1_sulf	CCP2_5_sulf
Mo	0.002	0.000
As	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000
In	0.000	0.000
Fe	0.014	0.011
Pb	0.002	0.000
Sn	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000
Cu	0.064	0.072
Ni	0.000	0.002
Co	0.000	0.000
Mn	0.002	0.000
Au	0.000	0.000
Ag	4.009	4.012
Total	4.094	4.096
S	2.906	2.904
Te	0.000	0.000
Se	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000
Total	2.906	2.904

Tabela IX. 6 - Análises representativas das gerações I, II e III de Arsenopirite, em wt%

Geração	Arsenopirite I		Arsenopirite II		Arsenopirite III	
Referência	APY8_1_apy	APY8_3_apy	APY10_2_apy	APY11_6_apy	APY20_9_apy	SP15C_10_apy
Mo	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.001
S	19.114	18.531	18.746	20.043	19.974	19.640
As	45.165	45.913	45.803	45.196	44.946	45.031
Te	0.000	0.046	0.000	0.000	0.000	0.065
Bi	0.000	0.000	0.000	0.023	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.031	0.000	0.015	0.006
In	0.027	0.016	0.002	0.023	0.018	0.004
Ga	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	34.552	33.906	34.364	35.198	35.024	34.858
Pb	0.000	0.076	0.034	0.038	0.163	0.025
Sn	0.023	0.000	0.000	0.000	0.002	0.019
Cd	0.000	0.044	0.000	0.000	0.033	0.015
Zn	0.000	0.005	0.070	0.000	0.000	0.027
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.000
Co	0.038	0.012	0.000	0.016	0.022	0.011
Mn	0.020	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000
Au	0.001	0.062	0.001	0.030	0.041	0.000
Ag	0.000	0.008	0.004	0.000	0.039	0.022
Total	98.940	98.619	99.068	100.591	100.283	99.724

Tabela IX. 7 - Análises representativas das gerações I, II e III de Arsenopirite, em a.p.f.u.

Geração	Arsenopirite I		Arsenopirite II		Arsenopirite III	
Referência	APY8_1_apy	APY8_3_apy	APY10_2_apy	APY11_6_apy	APY20_9_apy	SP15C_10_apy
Mo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	1.020	1.012	1.018	1.017	1.016	1.018
Pb	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Zn	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Co	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Mn	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Total	1.022	1.014	1.021	1.018	1.019	1.020
As	0.994	1.022	1.012	0.973	0.972	0.980
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Total	0.995	1.022	1.012	0.974	0.973	0.981
S	0.983	0.963	0.967	1.008	1.009	0.999
Te	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Total	0.983	0.964	0.967	1.008	1.009	1.000

Tabela IX. 8 - Análises representativas de Benjaminitite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Benjaminitite I	
Referência	p2d_BiAg	p2d_BiAg
S	17.812	17.537
Se	0.055	0.033
Ge	0.008	0.000
Bi	62.375	56.757
Sb	1.100	1.520
Ga	0.000	0.009
Fe	0.377	0.224
Pb	3.124	9.574
Cd	0.014	0.000
Zn	1.103	1.194
Cu	0.132	0.062
Ni	0.000	0.000
Co	0.040	0.014
Mn	0.000	0.000
Au	0.010	0.000
Ag	14.533	13.171
Total	100.683	100.095

Geração	Benjaminitite I	
Referência	p2d_BiAg	p2d_BiAg
Cu	0.044	0.021
Au	0.001	0.000
Ag	2.850	2.625
Total	2.895	2.646
Ge	0.002	0.000
Bi	6.313	5.839
Ga	0.000	0.003
Fe	0.143	0.086
Pb	0.319	0.993
Cd	0.003	0.000
Zn	0.357	0.393
Ni	0.000	0.000
Co	0.014	0.005
Mn	0.000	0.000
Total	7.151	7.319
S	11.749	11.758
Se	0.015	0.009
Sb	0.191	0.268
Total	11.955	12.035

Tabela IX. 9 – Análises representativas das gerações I e II de Bismutinite, em wt%.

Geração	Bismutinite I		Bismutinite II	
Referência	APY10_4_sulf	APY10_4_sulf	APY13_4_sulf	APY20_2_sulf2
S	18.546	18.591	18.937	18.799
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Te	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.093	0.062	0.011	0.131
Ger	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	80.343	80.200	80.264	80.644
Sb	0.056	0.035	0.399	0.008
In	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.004	0.000	0.000	0.021
Fe	0.093	0.625	0.223	0.000
Pb	0.217	0.295	0.000	0.000
Sn	0.023	0.000	0.030	0.000
Zn	0.038	0.111	0.000	0.039
Cu	0.404	0.702	0.224	0.020
Ni	0.030	0.000	0.000	0.033
Co	0.000	0.015	0.000	0.000
Mn	0.000	0.008	0.030	0.000
Au	0.000	0.000	0.025	0.044
Ag	0.178	0.032	0.013	0.077
Total	100.025	100.676	100.156	99.816

Tabela IX. 10 – Análises representativas das gerações I e II de Bismutinite, em a.p.f.u..

Geração	Bismutinite I		Bismutinite II	
Referência	APY10_4_sulf	APY10_4_sulf	APY13_4_sulf	APY20_2_sulf2
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	1.968	1.937	1.946	1.976
Sb	0.002	0.002	0.017	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.002
Fe	0.009	0.057	0.020	0.000
Pb	0.005	0.007	0.000	0.000
Sn	0.001	0.000	0.001	0.000
Zn	0.003	0.009	0.000	0.003
Cu	0.033	0.056	0.018	0.002
Ni	0.003	0.000	0.000	0.003
Co	0.000	0.001	0.000	0.000
Mn	0.000	0.001	0.003	0.000
Au	0.000	0.000	0.001	0.001
Ag	0.008	0.002	0.001	0.004
Total	2.033	2.070	2.006	1.990
S	2.961	2.926	2.993	3.002
Te	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.006	0.004	0.001	0.009
Total	2.967	2.930	2.994	3.010

Tabela IX. 11 – Análises representativas das gerações Ib, Ic e II de Bismuto Nativo, em wt%.

Geração	Bismuto Nativo Ib	Bismuto Nativo Ic		Bismuto Nativo II	
Referência	APY9_6_sulf	SP4_4_Bi	SP5_3_sulf	APY20_2_Bi	SP4_1_Bi
W	0.000	0.000	0.000	0.099	0.000
S	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.027	0.000	0.006	0.000	0.028
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	100.486	99.436	99.181	98.778	98.817
Sb	0.073	0.013	0.172	0.041	0.208
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014
Ga	0.015	0.000	0.003	0.000	0.034
Fe	0.037	0.008	0.078	0.050	0.047
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.028	0.000	0.000	0.000	0.023
Zn	0.202	0.243	0.116	0.000	0.313
Cu	0.101	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000
Ag	0.014	0.047	0.045	0.002	0.022
Total	100.989	99.747	99.602	98.985	99.515

Tabela IX. 12 – Análises representativas das gerações Ib, Ic e II de Bismuto Nativo, em a.p.f.u..

Geração	Bismuto Nativo Ib	Bismuto Nativo Ic		Bismuto Nativo II	
Referência	APY9_6_sulf	SP4_4_Bi	SP5_3_sulf	APY20_2_Bi	SP4_1_Bi
W	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.986	0.991	0.989	0.996	0.982
Sb	0.001	0.000	0.003	0.001	0.004
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Fe	0.001	0.000	0.003	0.002	0.002
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.006	0.008	0.004	0.000	0.010
Cu	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
Total	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Tabela IX. 13 - Análises representativas das gerações II e III de calcopirite, em wt%.

Geração	Calcopirite II		Calcopirite III	
Referência	APY10_5_cpy	APY9_1_cpy	APY10_4_cpy	PO13_10_cpy
Mo	0.040	0.000	0.028	0.021
S	34.620	34.803	34.612	35.003
As	0.000	0.000	0.000	0.012
Te	0.000	0.000	0.000	0.016
Se	0.010	0.000	0.015	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.018
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.007	0.000
In	0.044	0.000	0.000	0.014
Ga	0.010	0.000	0.000	0.000
Fe	29.912	30.263	30.349	30.553
Pb	0.000	0.137	0.024	0.000
Sn	0.012	0.037	0.093	0.030
Cd	0.000	0.000	0.000	0.040
Zn	0.115	0.000	0.090	0.086
Cu	33.944	33.985	33.992	34.060
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.007	0.010	0.000	0.030
Mn	0.000	0.027	0.001	0.018
Au	0.050	0.000	0.000	0.042
Ag	0.000	0.039	0.016	0.079
Total	98.764	99.301	99.227	100.022

Tabela IX. 14 – Análises representativas das gerações II e III de calcopirite, em a.p.f.u..

Geração	Calcopirite II		Calcopirite III	
Referência	APY10_5_cpy	APY9_1_cpy	APY10_4_cpy	PO13_10_cpy
Mo	0.001	0.000	0.001	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.001	0.000	0.000
Zn	0.003	0.000	0.003	0.002
Cu	0.993	0.989	0.990	0.984
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.001
Au	0.001	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.001	0.000	0.001
Total	0.998	0.991	0.994	0.989
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.001
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000
In	0.001	0.000	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.995	1.002	1.006	1.004
Sn	0.000	0.001	0.002	0.001
Cd	0.000	0.000	0.000	0.001
Mn	0.000	0.001	0.000	0.001
Total	0.996	1.003	1.008	1.007
S	2.006	2.006	1.998	2.004
Te	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	2.006	2.006	1.999	2.004

Tabela IX. 15 – Análises representativas das gerações I e II de canfieldite, em wt%.

Geração	Canfieldite I	Canfieldite II	
Referência	APY4_4_sulf2	CCP10_6_sulfAg	CCP2_6_sulf
Mo	0.015	0.003	0.000
Sn	10.699	12.341	10.781
Ge	0.000	0.011	0.000
Bi	0.000	0.000	0.039
Sb	0.000	0.000	0.000
As	0.072	0.058	0.000
Pb	0.000	0.126	0.028
Zn	1.699	0.000	0.000
Cu	0.345	1.245	0.109
Ni	0.000	0.000	0.011
Co	0.008	0.000	0.000
Fe	0.410	0.171	0.054
Mn	0.000	0.001	0.012
Au	0.000	0.026	0.000
Ag	72.565	67.770	73.065
Se	0.000	0.000	0.015
S	17.902	20.123	17.976
Total	103.715	101.875	102.090

Tabela IX. 16 – Análises representativas das gerações I e II de canfieldite, em a.p.f.u..

Geração	Canfieldite I	Canfieldite II	
Referência	APY4_4_sulf2	CCP10_6_sulfAg	CCP2_6_sulf
Mo	0.002	0.000	0.000
Pb	0.000	0.006	0.001
Zn	0.279	0.000	0.000
Cu	0.058	0.187	0.018
Ni	0.000	0.000	0.002
Co	0.002	0.000	0.000
Fe	0.079	0.029	0.010
Mn	0.000	0.000	0.002
Au	0.000	0.001	0.000
Ag	7.230	6.007	7.247
Total	7.649	6.231	7.282
Sn	0.969	0.994	0.972
Ge	0.000	0.001	0.000
Bi	0.000	0.000	0.002
Sb	0.000	0.000	0.000
As	0.010	0.007	0.000
Total	0.979	1.003	0.974
Se	0.000	0.000	0.002
S	6.000	6.000	5.998
Total	6.000	6.000	6.000

Tabela IX. 17 - Análises representativas das gerações II e III de esfalerite, em wt%.

Geração	Esfalerite II		Esfalerite III	
Referência	APY11_2_sph	SP5_10_sp	SP4_7_sp	SP5_3_sp
Mo	0.000	0.037	0.053	0.028
S	33.739	33.825	33.881	33.462
As	0.023	0.000	0.000	0.000
Te	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.000	0.000	0.015	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.039	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.025
In	0.000	0.009	0.000	0.000
Fe	8.239	8.779	7.461	7.767
Pb	0.124	0.061	0.000	0.092
Sn	0.000	0.000	0.062	0.000
Cd	0.695	0.591	0.596	0.583
Zn	57.266	57.235	57.780	57.939
Cu	0.755	0.000	0.029	0.033
Ni	0.000	0.000	0.000	0.002
Co	0.000	0.002	0.026	0.013
Mn	0.000	0.011	0.063	0.053
Au	0.000	0.026	0.026	0.005
Ag	0.058	0.034	0.019	0.000
Total	100.938	100.610	100.011	100.002

Tabela IX. 18 - Análises representativas das gerações II e III de esfalerite, em a.p.f.u..

Geração	Esfalerite II		Esfalerite III	
Referência	APY11_2_sph	SP5_10_sp	SP4_7_sp	SP5_3_sp
Mo	0.000	0.000	0.001	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.141	0.150	0.128	0.134
Pb	0.001	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.001	0.000
Cd	0.006	0.005	0.005	0.005
Zn	0.836	0.836	0.849	0.853
Cu	0.011	0.000	0.000	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.001	0.001
Au	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.001	0.000	0.000	0.000
Total	0.996	0.993	0.985	0.995
S	1.004	1.007	1.015	1.005
Te	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	1.004	1.007	1.015	1.005

Tabela IX. 19 - Análises representativas das gerações I e II de estanita, em wt%.

Geração	Estanita I		Estanita II	
Referência	CCP5_11_stn	CCP5_6_stn	APY20_8_stn	CCP2_5_stn
Mo	0.007	0.001	0.002	0.024
S	30.333	30.042	29.971	29.865
As	0.020	0.028	0.008	0.026
Te	0.523	0.507	0.433	0.615
Se	0.024	0.025	0.018	0.005
Ge	0.000	0.006	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.100	0.000
Sb	0.000	0.000	0.048	0.000
In	0.000	0.016	0.000	0.036
Ga	0.019	0.000	0.000	0.047
Fe	11.496	11.932	12.584	11.519
Pb	0.074	0.091	0.000	0.048
Sn	24.301	26.690	26.121	26.639
Cd	0.090	0.020	0.000	0.000
Zn	5.596	2.477	1.356	1.597
Cu	27.438	28.637	29.568	28.495
Ni	0.003	0.016	0.005	0.000
Co	0.002	0.000	0.000	0.018
Mn	0.000	0.009	0.007	0.000
Au	0.000	0.020	0.000	0.001
Ag	0.075	0.046	0.580	0.154
Total	100.001	100.563	100.801	99.089

Tabela IX. 20 - Análises representativas das gerações I e II de estanite, em a.p.f.u..

Geração	Estanite I		Estanite II	
Referência	CCP5_11_stn	CCP5_6_stn	APY20_8_stn	CCP2_5_stn
Mo	0.000	0.000	0.000	0.001
Ga	0.001	0.000	0.000	0.002
Pb	0.001	0.001	0.000	0.001
Zn	0.182	0.081	0.044	0.053
Cu	0.918	0.964	0.992	0.973
Ni	0.000	0.001	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.001
Au	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.002	0.001	0.012	0.003
Total	1.103	1.047	1.048	1.032
As	0.001	0.001	0.000	0.001
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.001	0.000
Sb	0.000	0.000	0.001	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.001
Ga	0.001	0.000	0.000	0.002
Fe	0.438	0.457	0.480	0.448
Sn	0.435	0.481	0.469	0.487
Cd	0.002	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	0.876	0.940	0.952	0.937
S	2.012	2.004	1.993	2.021
Te	0.009	0.009	0.007	0.011
Se	0.001	0.001	0.001	0.000
Total	2.021	2.013	2.000	2.032

Tabela IX. 21 - Análises representativas das gerações I, II e III de galena, em wt%.

Geração	Galena I		Galena II		Galena III	
Referência	CCP15_4_sulf	CCP15_5_sulf	APY20_2_galena	CCP2_1_sulf	CB7_5_galena	CB7_7_galena
S	13.347	13.315	13.039	13.708	13.455	13.421
As	0.025	0.000	0.020	0.000	0.054	0.000
Te	0.000	0.000	0.141	0.000	0.000	0.000
Se	0.139	0.212	0.716	0.044	0.000	0.000
Ge	0.000	0.026	0.047	0.007	0.022	0.040
Sb	0.013	0.000	0.000	0.000	0.039	0.028
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.037	0.028	0.018
Fe	0.099	0.707	0.034	0.019	0.070	0.008
Pb	85.279	85.230	85.055	83.865	86.747	87.421
Sn	0.023	0.063	0.030	0.045	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000
Zn	0.000	0.000	0.103	0.000	0.377	0.031
Cu	0.183	0.157	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.037	0.068	0.000
Co	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.024
Mn	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.662	0.727	0.444	1.464	0.000	0.000
Total	99.820	100.455	99.666	99.226	100.873	100.991

Tabela IX. 22 - Análises representativas das gerações I, II e III de galena, em a.p.f.u..

Geração	Galena I		Galena II		Galena III	
Referência	CCP15_4_sulf	CCP15_5_sulf	APY20_2_galena	CCP2_1_sulf	CB7_5_galena	CB7_7_galena
As	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000
Ge	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Fe	0.004	0.030	0.002	0.001	0.003	0.000
Pb	0.978	0.965	0.984	0.954	0.987	1.002
Sn	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.004	0.000	0.014	0.001
Cu	0.007	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Mn	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.015	0.016	0.010	0.032	0.000	0.000
Total	1.007	1.019	1.001	0.991	1.010	1.006
S	0.989	0.975	0.974	1.008	0.989	0.994
Te	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Se	0.004	0.006	0.022	0.001	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Total	0.993	0.981	0.999	1.009	0.990	0.994

Tabela IX. 23 - Análises representativas de Gersdorfite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Gersdorfite I	
Referência	CB2_3_sulf	CB2_7_sulf
Mo	0.017	0.000
S	19.383	19.635
As	37.970	40.192
Bi	0.469	0.559
Sb	4.680	3.090
In	0.017	0.000
Ga	0.000	0.003
Fe	0.604	0.708
Pb	0.042	0.000
Cd	0.000	0.000
Cu	0.025	0.000
Ni	33.692	33.169
Co	2.204	2.928
Mn	0.000	0.034
Au	0.005	0.000
Ag	0.023	0.000
Total	99.131	100.318

Geração	Gersdorfite I	
Referência	CB2_3_sulf	CB2_7_sulf
Mo	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000
Fe	0.018	0.021
Pb	0.000	0.000
Cu	0.001	0.000
Ni	0.970	0.939
Co	0.063	0.083
Mn	0.000	0.001
Au	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000
Total	1.053	1.044
As	0.856	0.892
Bi	0.004	0.004
Sb	0.065	0.042
In	0.000	0.000
Ga	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000
Total	0.925	0.938
S	1.022	1.018
Total	1.022	1.018

Tabela IX. 24 - Análises representativas de Gustavite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Gustavite I	
Referência	APY20_7_sulf	p9b_SBi2
S	16.509	16.873
Se	0.457	0.245
Ge	0.029	0.000
Bi	51.325	53.374
Sb	0.125	0.859
Ga	0.013	0.000
Fe	0.747	0.072
Pb	19.462	18.897
Sn	0.038	0.000
Zn	0.000	0.000
Cu	0.393	0.000
Co	0.000	0.009
Au	0.000	0.000
Ag	9.265	9.655
Total	98.643	99.984

Geração	Gustavite I	
Referência	APY20_7_sulf	p9b_SBi2
Cu	0.070	0.000
Au	0.000	0.000
Ag	0.977	1.011
Total	1.047	1.011
Pb	1.068	1.030
Total	1.068	1.030
Ge	0.005	0.000
Bi	2.792	2.885
Ga	0.002	0.000
Fe	0.152	0.015
Sn	0.004	0.000
Zn	0.000	0.000
Co	0.000	0.002
Total	2.955	2.901
S	5.853	5.943
Se	0.066	0.035
Sb	0.012	0.080
Total	5.931	6.058

Tabela IX. 25 - Análises representativas de Ikunolite I em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Ikunolite I	
Referência	APY20_2_ikuno	APY20_2_ikuno
Mo	0.000	0.000
S	10.412	10.326
As	0.000	0.000
Te	0.000	0.000
Se	0.004	0.005
Ge	0.000	0.020
Bi	86.740	86.914
Sb	0.000	0.000
In	0.000	0.000
Fe	0.015	0.018
Pb	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000
Zn	0.000	0.007
Cu	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000
Co	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000
Au	0.000	0.018
Ag	0.258	0.222
Total	97.429	97.593

Geração	Ikunolite I	
Referência	APY20_2_ikuno	APY20_2_ikuno
Mo	0.000	0.000
As	0.000	0.000
Ge	0.000	0.003
Bi	3.913	3.930
In	0.000	0.000
Fe	0.003	0.003
Pb	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000
Zn	0.000	0.001
Cu	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000
Co	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000
Au	0.000	0.001
Ag	0.023	0.019
Total	3.938	3.957
S	3.061	3.043
Te	0.000	0.000
Se	0.001	0.001
Sb	0.000	0.000
Total	3.062	3.043

Tabela IX. 26 - Análises representativas de Loellingite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado esquerdo).

Geração	Loellingite I	
Referência	APY13_4_FeAs	APY19_1_Lolle
Mo	0.008	0.000
S	1.766	2.456
As	68.796	68.567
Te	0.037	0.000
Bi	0.000	0.000
Sb	0.050	0.000
In	0.036	0.004
Fe	29.166	29.815
Pb	0.000	0.035
Sn	0.008	0.000
Cd	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000
Co	0.024	0.022
Mn	0.000	0.013
Au	0.015	0.040
Ag	0.000	0.000
Total	99.906	100.965

Geração	Loellingite I	
Referência	APY13_4_FeAs	APY19_1_Lolle
Mo	0.000	0.000
Fe	1.047	1.049
Pb	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000
Co	0.001	0.001
Mn	0.000	0.001
Au	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000
Total	1.048	1.051
As	0.952	0.949
Bi	0.000	0.000
In	0.001	0.000
Sn	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000
Total	0.952	0.949
S	0.110	0.151
As	0.888	0.850
Te	0.001	0.000
Sb	0.001	0.000
Total	1.000	1.000

Tabela IX. 27 - Análises representativas de Marcassite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Marcassite I	
Referência	CCP15_3_mcs	CCP5_6_mcs
Mo	0.000	0.000
S	53.242	53.397
As	0.021	0.000
Se	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000
Sb	0.000	0.035
In	0.000	0.000
Fe	46.379	46.270
Pb	0.000	0.002
Sn	0.033	0.000
Cd	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000
Cu	0.151	0.000
Ni	0.000	0.036
Co	0.061	0.000
Mn	0.013	0.016
Au	0.008	0.000
Ag	0.046	0.039
Total	99.954	99.821

Geração	Marcassite I	
Referência	CCP15_3_mcs	CCP5_6_mcs
Mo	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000
In	0.000	0.000
Fe	0.998	0.996
Pb	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000
Cu	0.003	0.000
Ni	0.000	0.001
Co	0.001	0.000
Mn	0.000	0.000
Au	0.000	0.000
Ag	0.001	0.000
Total	1.004	0.998
S	1.996	2.002
As	0.000	0.000
Se	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000
Total	1.996	2.002

Tabela IX. 28 – Análises representativas das gerações I e II de Matildite, em wt%.

Geração	Matildite I		Matildite II	
Referência	APY10_1_sulf	APY9_3_sulf	APY22_3_sulf	CCP2_1_sulf
Mo	0.000	0.000	0.000	0.000
S	16.874	17.124	17.261	17.242
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.107	0.034	0.026	0.033
Ger	0.000	0.001	0.000	0.008
Bi	54.458	52.541	54.748	55.748
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.315	0.499	1.649	0.046
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.484	0.001	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.634	0.950	0.003	0.000
Ni	0.000	0.042	0.016	0.050
Co	0.025	0.000	0.018	0.000
Mn	0.019	0.001	0.000	0.016
Au	0.000	0.000	0.009	0.000
Ag	27.094	27.626	28.053	28.068
Total	100.010	98.819	101.783	101.211

Tabela IX. 29 – Análises representativas das gerações I e II de Matildite, em a.p.f.u.

Geração	Matildite I		Matildite II	
Referência	APY10_1_sulf	APY9_3_sulf	APY22_3_sulf	CCP2_1_sulf
Mo	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.038	0.056	0.000	0.000
Ni	0.000	0.003	0.001	0.003
Co	0.002	0.000	0.001	0.000
Au	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.948	0.960	0.954	0.975
Total	0.987	1.019	0.956	0.979
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.984	0.943	0.961	1.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.021	0.034	0.108	0.003
Sn	0.015	0.000	0.000	0.000
Mn	0.001	0.000	0.000	0.001
Total	1.022	0.977	1.069	1.005
S	1.986	2.003	1.974	2.016
Se	0.005	0.002	0.001	0.002
Total	1.991	2.004	1.975	2.017

Tabela IX. 30 - Análises representativas de Molibdenite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Molibdenite I
Referência	APY20_4_molyb
Mo	53.281
S	38.587
Re	0.296
As	0.076
Se	0.056
Bi	0.055
Sb	0.01
Fe	0.232
Sn	0.018
Zn	0.032
Ni	0.014
Au	0.473
Total	94.861

Geração	Molibdenite I
Referência	APY20_4_molyb
Mo	0.941
Re	0.003
Fe	0.007
Sn	0.000
Zn	0.001
Ni	0.000
Au	0.004
Total	0.957
S	2.040
As	0.002
Se	0.001
Bi	0.000
Sb	0.000
Total	2.044

Tabela IX. 31 - Análises representativas de Pavonite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Pavonite I	
Referência	p2d_BiAg	p2d_BiAg
S	17.835	17.812
Se	0.030	0.055
Ge	0.000	0.008
Bi	61.549	62.375
Sb	1.055	1.100
Ga	0.000	0.000
Fe	0.451	0.377
Pb	3.868	3.124
Sn	0.000	0.000
Cd	0.167	0.014
Zn	0.895	1.103
Cu	0.122	0.132
Co	0.000	0.040
Mn	0.027	0.000
Au	0.000	0.010
Ag	15.138	14.533
Total	101.137	100.683

Geração	Pavonite I	
Referência	p2d_BiAg	p2d_BiAg
Cu	0.017	0.018
Au	0.000	0.000
Ag	1.209	1.166
Total	1.226	1.184
Ge	0.000	0.001
Bi	2.538	2.583
Ga	0.000	0.000
Fe	0.070	0.058
Pb	0.161	0.131
Sn	0.000	0.000
Cd	0.013	0.001
Zn	0.118	0.146
Co	0.000	0.006
Mn	0.004	0.000
Total	2.903	2.925
S	4.793	4.806
Se	0.003	0.006
Sb	0.075	0.078
Total	4.871	4.891

Tabela IX. 32 - Análises representativas das gerações I, II, III e V de pirite, em wt%.

Geração	Pirite I		Pirite II		Pirite III		Pirite V	
Referência	APY8_3_py	APY8_3_py	CCP14_5_py	PO13_11_py	APY11_1_py	APY11_8_py	CB7_3_py	CB7_9_py
Mo	0.029	0.000	0.000	0.047	0.000	0.000	0.000	0.000
S	52.521	52.113	53.111	53.455	53.016	53.295	53.225	52.977
As	0.823	0.791	0.000	0.009	0.021	0.000	0.053	0.118
Se	0.000	0.000	0.043	0.000	0.000	0.031	0.003	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.019	0.018
In	0.000	0.024	0.000	0.000	0.000	0.031	0.008	0.000
Fe	45.986	45.731	46.155	46.109	46.439	46.496	46.370	46.194
Pb	0.000	0.028	0.046	0.000	0.071	0.078	0.183	0.099
Sn	0.000	0.021	0.000	0.017	0.000	0.000	0.028	0.000
Cd	0.000	0.043	0.000	0.007	0.014	0.000	0.025	0.000
Zn	0.087	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.717	0.385
Cu	0.000	0.000	0.283	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.011	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.000
Co	0.005	0.000	0.101	0.038	0.007	0.030	0.037	0.006
Mn	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.032	0.058
Au	0.000	0.017	0.019	0.042	0.104	0.000	0.045	0.050
Ag	0.000	0.000	0.087	0.000	0.016	0.033	0.014	0.045
Total	99.451	98.779	99.867	99.730	99.720	99.994	100.759	99.950

Tabela IX. 33 - Análises representativas das gerações I, II, III e V de pirite, em a.p.f.u..

Geração	Pirite I		Pirite II		Pirite III		Pirite V	
Referência	APY8_3_py	APY8_3_py	CCP14_5_py	PO13_11_py	APY11_1_py	APY11_8_py	CB7_3_py	CB7_9_py
Mo	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.999	1.000	0.995	0.993	1.003	1.001	0.994	0.997
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.007
Cu	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Au	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Total	1.001	1.002	1.004	0.995	1.005	1.002	1.011	1.007
S	1.986	1.985	1.995	2.005	1.994	1.997	1.988	1.991
As	0.013	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002
Se	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	1.999	1.998	1.996	2.005	1.995	1.998	1.989	1.993

Tabela IX. 34 - Análises representativas das gerações I e II de pirrotite, em wt%.

Geração	Pirrotite I		Pirrotite II	
Referência	APY11_4_po	APY6_3_po	SP5_1_po	SP5_3_poII
S	39.594	39.479	39.365	39.097
As	0.003	0.008	0.002	0
Se	0.009	0.035	0.03	0.033
Ge	0	0	0	0
Bi	0	0	0	0
Sb	0.005	0.034	0.051	0
In	0.021	0	0.008	0.023
Fe	59.899	59.816	59.41	59.934
Pb	0.082	0.141	0	0.008
Sn	0.008	0.004	0.03	0
Cd	0	0.024	0	0
Zn	0	0.029	1.062	0.851
Cu	0	0	0	0
Ni	0.044	0	0	0
Co	0.011	0.022	0	0
Mn	0	0.009	0	0
Au	0	0.016	0	0.048
Ag	0.032	0.021	0.014	0
Total	99.761	99.674	99.994	99.994

Tabela IX. 35 - Análises representativas das gerações I e II de pirrotite, em a.p.f.u..

Geração	Pirrotite I		Pirrotite II	
Referência	APY11_4_po	APY6_3_po	SP5_1_po	SP5_3_poII
As	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.000	0.000	0.000	0.000
Ge	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.000	0.000	0.000
In	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.869	0.870	0.867	0.880
Pb	0.000	0.001	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.013	0.011
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.001	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Au	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	0.870	0.872	0.881	0.892
S	1.000	1.000	1.000	1.000
Total	1.000	1.000	1.000	1.000

Tabela IX. 36 - Análises representativas de Calcite I, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Calcite I	
Referência	CCP2_2_cb	CCP2_5_cb
UO ₃	0.019	0.000
Pa ₂ O ₅	0.040	0.000
Ta ₂ O ₅	0.515	0.023
Nb ₂ O ₅	0.204	0.115
P ₂ O ₅	0.057	0.069
ThO ₂	0.000	0.000
ZrO ₂	0.013	0.217
TiO ₂	0.000	0.011
SiO ₂	0.000	0.099
CO ₂	43.378	44.284
Lu ₂ O ₃	0.230	0.208
Yb ₂ O ₃	0.000	0.000
Dy ₂ O ₃	0.000	0.203
Gd ₂ O ₃	0.000	0.000
Eu ₂ O ₃	0.023	0.000
Sm ₂ O ₃	0.000	0.000
Nd ₂ O ₃	0.526	0.019
Pr ₂ O ₃	0.000	0.054
Ce ₂ O ₃	0.000	0.342
La ₂ O ₃	0.047	0.000
Y ₂ O ₃	0.010	0.000
Al ₂ O ₃	0.035	0.000
PbO	0.072	0.054
BaO	0.057	0.000
SrO	0.091	0.094
FeO	0.681	0.341
MnO	0.744	0.339
CaO	53.356	55.332
MgO	0.509	0.357
K ₂ O	0.032	0.000
Na ₂ O	0.000	0.058
Cl	0.024	0.014
F	0.000	0.000
Total	100.663	102.233

Geração	Calcite I	
Referência	CCP2_2_cb	CCP2_5_cb
Pb	0.001	0.001
Ba	0.001	0.000
Sr	0.002	0.002
Fe	0.019	0.009
Mn	0.021	0.010
Ca	1.931	1.961
Mg	0.026	0.018
Total	2.000	2.000
U	0.000	0.000
Pa	0.000	0.000
Ta	0.005	0.000
Nb	0.003	0.002
P	0.002	0.002
Th	0.000	0.000
Zr	0.000	0.004
Ti	0.000	0.000
Si	0.000	0.003
Lu	0.002	0.002
Yb	0.000	0.000
Dy	0.000	0.002
Gd	0.000	0.000
Eu	0.000	0.000
Sm	0.000	0.000
Nd	0.006	0.000
Pr	0.000	0.001
Ce	0.000	0.004
La	0.001	0.000
Y	0.000	0.000
Al	0.001	0.000
K	0.001	0.000
Na	0.000	0.004
Cl-	0.001	0.001
F-	0.000	0.000
Total	0.024	0.025
C	2.000	2.000
Total	2.000	2.000

Tabela IX. 37 - Análises representativas das gerações Ia e Ib de dolomite, em wt%.

Geração	Dolomite Ia		Dolomite Ib	
Referência	APY20_7_cb	APY2_9_cb	CB2_4_cbIII	CB2_4_cbIII
UO ₃	0.161	0.000	0.000	0.000
Pa ₂ O ₅	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta ₂ O ₅	0.548	0.000	0.000	0.000
Nb ₂ O ₅	0.120	0.000	0.000	0.000
P ₂ O ₅	0.000	0.000	0.000	0.000
ThO ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
ZrO ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO ₂	0.000	0.004	0.018	0.000
SiO ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	44.864	46.472	45.855	46.447
Lu ₂ O ₃	0.708	0.000	0.000	0.000
Yb ₂ O ₃	0.290	0.000	0.000	0.000
Dy ₂ O ₃	0.105	0.000	0.000	0.000
Gd ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Eu ₂ O ₃	0.007	0.000	0.000	0.000
Sm ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Nd ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Pr ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Ce ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.003
La ₂ O ₃	0.152	0.000	0.000	0.027
Y ₂ O ₃	0.132	0.000	0.000	0.000
Al ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
PbO	0.000	0.000	0.000	0.000
BaO	0.064	0.015	0.000	0.000
SrO	0.065	0.000	0.000	0.017
ZnO	0.000	0.000	0.111	0.000
FeO	6.373	6.716	7.822	7.338
MnO	1.306	1.285	0.613	0.528
CaO	28.639	29.080	29.402	29.739
MgO	16.144	17.157	16.071	16.739
K ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000
Na ₂ O	0.025	0.032	0.037	0.002
Cl	0.021	0.000	0.000	0.000
F	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	99.724	100.761	99.929	100.840

Tabela IX. 38 - Análises representativas das gerações Ia e Ib de dolomite, em a.p.f.u..

Geração	Dolomite Ia		Dolomite Ib	
Referência	APY20_7_cb	APY2_9_cb	CB2_4_cbIII	CB2_4_cbIII
Ca	1.002	0.982	1.006	1.005
Total	1.002	0.982	1.006	1.005
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.001	0.000	0.000	0.000
Sr	0.001	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.003	0.000
Fe	0.174	0.177	0.209	0.194
Mn	0.036	0.034	0.017	0.014
Mg	0.786	0.806	0.765	0.787
Total	0.998	1.018	0.994	0.995
U	0.001	0.000	0.000	0.000
Pa	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.005	0.000	0.000	0.000
Nb	0.002	0.000	0.000	0.000
P	0.000	0.000	0.000	0.000
Th	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.000	0.000	0.000	0.000
Lu	0.007	0.000	0.000	0.000
Yb	0.003	0.000	0.000	0.000
Dy	0.001	0.000	0.000	0.000
Gd	0.000	0.000	0.000	0.000
Eu	0.000	0.000	0.000	0.000
Sm	0.000	0.000	0.000	0.000
Nd	0.000	0.000	0.000	0.000
Pr	0.000	0.000	0.000	0.000
Ce	0.000	0.000	0.000	0.000
La	0.002	0.000	0.000	0.000
Y	0.002	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.002	0.002	0.002	0.000
Cl	0.001	0.000	0.000	0.000
F	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	0.026	0.002	0.003	0.001

Tabela IX. 39 - Análises representativas das gerações II e III de siderite, em wt%.

Geração	Siderite II		Siderite III	
Referência	PO16_8_cb	SP5_2_cb	CB7_12_cb	CB7_7_cb
UO ₃	0.047	0.000	0.000	0.000
Ta ₂ O ₅	0.519	0.000	0.000	0.000
Nb ₂ O ₅	0.000	0.000	0.000	0.000
P ₂ O ₅	0.052	0.000	0.000	0.000
ThO ₂	0.017	0.000	0.000	0.000
ZrO ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
TiO ₂	0.076	0.000	0.000	0.044
SiO ₂	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	37.583	38.154	40.641	40.362
Lu ₂ O ₃	0.516	0.000	0.000	0.000
Yb ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Dy ₂ O ₃	0.296	0.000	0.000	0.000
Gd ₂ O ₃	0.374	0.000	0.000	0.000
Eu ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Sm ₂ O ₃	0.091	0.000	0.000	0.000
Nd ₂ O ₃	0.330	0.000	0.000	0.000
Pr ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Ce ₂ O ₃	0.000	0.000	0.035	0.000
La ₂ O ₃	0.038	0.000	0.000	0.000
Y ₂ O ₃	0.005	0.000	0.000	0.000
Al ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
PbO	0.000	0.000	0.000	0.000
BaO	0.000	0.018	0.000	0.000
SrO	0.000	0.035	0.000	0.008
ZnO	0.000	3.351	0.045	0.116
FeO	57.673	56.870	51.484	47.689
MnO	0.048	0.525	1.708	3.665
CaO	1.679	0.372	0.048	0.395
MgO	0.831	0.794	7.310	7.784
K ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000
Na ₂ O	0.111	0.257	0.009	0.008
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000
F	0.102	0.000	0.000	0.000
Total	100.388	100.376	101.280	100.071

Tabela IX. 40 - Análises representativas das gerações II e III de siderite, em a.p.f.u..

Geração	Siderite II		Siderite III	
Referência	PO16_8_cb	SP5_2_cb	CB7_12_cb	CB7_7_cb
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	0.000	0.001	0.000	0.000
Zn	0.000	0.095	0.001	0.003
Fe	1.880	1.826	1.552	1.448
Mn	0.002	0.017	0.052	0.113
Ca	0.070	0.015	0.002	0.015
Mg	0.048	0.045	0.393	0.421
Total	2.000	2.000	2.000	2.000
U	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.006	0.000	0.000	0.000
Nb	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.002	0.000	0.000	0.000
Th	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.002	0.000	0.000	0.001
Si	0.000	0.000	0.000	0.000
Lu	0.006	0.000	0.000	0.000
Yb	0.000	0.000	0.000	0.000
Dy	0.004	0.000	0.000	0.000
Gd	0.005	0.000	0.000	0.000
Eu	0.000	0.000	0.000	0.000
Sm	0.001	0.000	0.000	0.000
Nd	0.005	0.000	0.000	0.000
Pr	0.000	0.000	0.000	0.000
Ce	0.000	0.000	0.001	0.000
La	0.001	0.000	0.000	0.000
Y	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.008	0.019	0.001	0.001
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000
F	0.013	0.000	0.000	0.000
Total	0.052	0.019	0.001	0.002

Tabela IX. 41 – Análises representativas de Clorite II, em wt% (lado esquerdo) e em a.p.f.u. (lado direito).

Geração	Clorite II	
Referência	APY9_9_clorite	CCP11_2_chl
TiO ₂	0.000	0.000
SiO ₂	23.015	27.008
Fe ₂ O ₃	0.000	0.000
Mn ₂ O ₃	0.000	0.000
Cr ₂ O ₃	0.048	0.025
V ₂ O ₃	0.000	0.000
Al ₂ O ₃	19.997	21.167
BaO	0.021	0.000
ZnO	0.000	0.123
NiO	0.038	0.000
FeO	45.317	32.719
MnO	0.013	0.028
CaO	0.035	0.025
MgO	0.520	7.872
Cs ₂ O	0.000	0.019
K ₂ O	0.010	0.008
Na ₂ O	0.004	0.012
Cl	0.000	0.000
F	0.036	0.109
H ₂ O	10.281	11.147
Total	99.335	100.262

Geração	Clorite II	
Referência	APY9_9_clorite	CCP11_2_chl
Ti	0.000	0.000
Cr	0.004	0.002
V	0.000	0.000
Al	1.425	1.564
Ba	0.001	0.000
Zn	0.000	0.010
Ni	0.004	0.000
Fe	4.414	2.930
Mn	0.001	0.003
Ca	0.004	0.003
Mg	0.090	1.257
Cs	0.000	0.001
K	0.002	0.001
Na	0.001	0.003
Total	5.946	5.773
Si	2.680	2.892
Al	1.320	1.108
Total	4.000	4.000
OH	7.987	7.963
Cl	0.000	0.000
F	0.013	0.037
Total	8.000	8.000

Anexo 4 – Constituintes menores e traço das gerações de deposição analisadas

Tabela IX. 42 - Constituintes menores e traço das gerações de deposição analisadas. Gerações de deposição assinaladas com (*) são caracterizadas por um número de análises inferior a 15, e consequentemente descritas pela composição média.

Fase Mineral	Geração de deposição	Nº de análises	Menores	Traço	Composição mediana ou média(*)
Ag ₄ S ₃	I*	3	Cu	Fe	(Ag _{4.004} Cu _{0.075} Fe _{0.014}) S _{2.904}
	I*	11	-	Pb > Ni > Au > Co	(Fe _{1.012} Co _{0.001}) As _{0.993} S _{0.99}
Arsenopirite	II	324	-	Pb > Co	(Fe _{1.022} Co _{0.001}) As _{0.989} S _{0.988}
	III	48	-	Pb > Co	(Fe _{1.021} Co _{0.001}) As _{0.973} S _{1.005}
Benjaminite	I*	4	Fe	Cu > Cd > Se > Co > Ni > Au > Mn	(Ag _{2.905} Cu _{0.026}) (Bi _{6.005} Pb _{0.557} Zn _{0.444} Fe _{0.138} Cd _{0.014}) (S _{11.653} Sb _{0.236} Se _{0.01})
Bismutinite	I *	8	Cu > Pb > Fe > Ag	Sn > Se	(Bi _{1.956} Cu _{0.039} Fe _{0.019} Pb _{0.011} Ag _{0.009} Sn _{0.003}) (S _{2.951} Se _{0.003})
	II	34	Pb > Cu	Fe > Sb > Zn > Se > Ag > Ni	(Bi _{1.965} Cu _{0.02} Fe _{0.008} Pb _{0.007} Sb _{0.002}) (S _{2.991} Se _{0.002})
Bismuto Nativo	Ib*	1	Zn > Cu	Sb > Fe > Sn > Se	(Bi _{0.986} Zn _{0.006} Cu _{0.003} Fe _{0.001} Se _{0.001} Sb _{0.001})
	Ic	33	-	Fe > Zn > Sb > Cu	(Bi _{0.992} Fe _{0.003})
	II	18	-	Fe > Sb > Zn > Se > Ni	(Bi _{0.994} Fe _{0.003} Sb _{0.001})
Calcite	I*	14	Mn > Mg > Fe > Ce > Dy > Lu > F > Nd > Ta > Nb	Yb > Gd > Pr > P	(Ca _{0.971} Mg _{0.013} Mn _{0.009} Fe _{0.007}) CO ₃
Calcopirite	II	301	-	Zn > Sn > Ag	(Cu _{0.987} Ag _{0.001}) Fe S _{2.009}
	III	43	-	Sn > Zn > Pb > Ag	Cu _{0.988} (Fe _{0.997} Sn _{0.001}) S _{2.001}
Canfieldite	I*	1	Fe > Cu	As > Mo > Co	(Ag _{7.223} Mo _{0.002} Zn _{0.279} Cu _{0.058} Co _{0.002} Fe _{0.079}) (Sn _{0.969} As _{0.01}) S ₆
	II*	5	Cu > Fe	As > Pb > Au	(Ag _{6.408} Cu _{0.114} Fe _{0.023}) (Sn _{0.984} As _{0.005}) S _{5.999}
Dolomite	Ia	96	Mn	Ce	(Ca _{1.009} Mg _{0.785} Fe _{0.187} Mn _{0.02}) (CO ₃) ₂
	Ib*	5	Mn	Zn > La > Ce	(Ca _{0.998} Mg _{0.775} Fe _{0.211} Mn _{0.015}) (CO ₃) ₂
Esfalerite	II	222	Cd	Cu > Mo	(Zn _{0.844} Fe _{0.139} Cd _{0.006} Cu _{0.001}) S _{1.009}
	III	115	Cd	Mo	(Zn _{0.85} Fe _{0.135} Cd _{0.005}) S _{1.009}
	IV	27	Cd	Pb > Ag	(Zn _{0.935} Fe _{0.055} Cd _{0.002}) S _{1.007}
Estanite	I	80	-	Ag > Pb > Mo > Co	(Cu _{1.948} Zn _{0.048} Ag _{0.003} Pb _{0.001} Mo _{0.001}) (Fe _{0.971} Zn _{0.029}) (Sn _{0.967} Zn _{0.032}) S _{3.999}
	II	74	-	Ag > Mo > Co > Se > Mn	(Cu _{1.981} Zn _{0.015} Ag _{0.003} Mo _{0.001}) (Fe _{0.980} Zn _{0.02}) (Sn _{0.968} Zn _{0.032}) S _{3.998}
Galena	I*	3	Ag > Fe > Cu > Se	Sn > Zn > Mn	(Pb _{0.972} Fe _{0.014} Ag _{0.013} Cu _{0.01} Sn _{0.001} Ge _{0.001}) (S _{0.982} Se _{0.005})
	II	15	Ag	Fe > Cu > Se	(Pb _{0.982} Ag _{0.011} Fe _{0.004} Ge _{0.001}) (S _{0.999} Se _{0.001})
	III*	14	-	Sb > Zn > Ge	(Pb _{1.003} Fe _{0.001} Ge _{0.001}) (S _{0.99} Sb _{0.001})
Gersdorffite	I*	6	Fe > Bi	Mn > In > Pb > Ag > Cu > Au > Mo	(Ni _{0.923} Co _{0.097} Fe _{0.029}) (As _{0.879} Sb _{0.047} Bi _{0.005}) S _{1.019}
Gustavite	I*	3	Sb > Fe > Se > Cu	Sn > Zn > Ga > Ge	Pb _{1.037} (Ag _{0.99} Cu _{0.024}) (Bi _{2.875} Fe _{0.062} Sn _{0.008}) (S _{5.92} Se _{0.042} Sb _{0.031})
Ikunolite	I*	4	Ag > Pb	Se > Te > Au > Fe > Co > Zn > Sb > Sn > Ge > Mn > In	(Bi _{3.914} Ag _{0.025} Pb _{0.01}) (S _{3.041})
Loellingite	I	41	-	Co > Pb > Ni	(Fe _{1.04} Co _{0.001}) (As _{1.829} S _{0.128})
Marcassite	I	116	-	Pb	Fe _{1.003} S _{1.997}
Matildite	I	18	Fe	Cu > Zn > Se	(Ag _{0.964} Bi _{1.017} Fe _{0.009} Cu _{0.005}) (S _{1.999} Se _{0.002})
	II	23	Se > Fe > Cu	Zn	(Ag _{0.982} Bi _{1.004} Fe _{0.007}) (S ₂ Se _{0.003})
Molibdenite	I*	1	Au > Re > Fe	As > Se > Bi > Zn > Sn > Ni > Sb	(Mo _{0.941} Fe _{0.007} Au _{0.004} Re _{0.003} As _{0.002} Zn _{0.001}) (S _{2.04} Se _{0.001})
Pavonite	I*	4	Sb > Zn	Fe > Cu > Cd > Se > Co	Ag _{1.062} (Bi _{2.646} Pb _{0.176} Zn _{0.109} Fe _{0.043} Cu _{0.024} Cd _{0.004}) (S _{4.862} Sb _{0.066} Se _{0.004})
Pirite	I*	3	As	Pb > Zn > Co	(Fe _{0.973} Ni _{0.028} Co _{0.001}) (S _{1.989} As _{0.011})
	II	80	-	Pb	Fe _{0.998} S _{2.001}
	III	170	-	Pb > Zn	(Fe _{1.002}) S _{1.996}
	V*	4	Zn > Pb	As > Sb > Ag > Mn	(Fe _{0.998} Zn _{0.008} Pb _{0.001} Mn _{0.001}) (S _{1.989} As _{0.002} Sb _{0.001})
Pirrotite	I	182	-	Pb	Fe _{0.870} S
	II	23	Zn	Pb	(Fe _{0.874} Zn _{0.004}) S
Siderite	II	261	Mg > Mn > Ca	Ce	(Fe _{0.955} Mg _{0.029} Mn _{0.012} Ca _{0.004}) CO ₃
	III	40	-	Ca > Zn	(Fe _{0.722} Mg _{0.233} Mn _{0.04} Ca _{0.002}) CO ₃

